

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CLAUSTHAL  
Institut für Physikalische Chemie

**„Charakterisierung der Heterogenität  
bei der Bildung von Netzwerken durch  
radikalische Copolymerisation“**

**D i s s e r t a t i o n**

zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Alexander Springer  
aus Sarstedt

genehmigt von der Fakultät für  
Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

30.04.2010

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Gudrun Schmidt

Hauptberichterstatter

Prof. Dr. Wilhelm Oppermann

Berichterstatter

Priv.-Doz. Dr. Jörg Adams

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

---

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

---

## Danksagung

Ich bedanke mich bei meiner Frau Natalia für die große moralische Unterstützung während dieser Arbeit, für ihre Begeisterung und Neugier, die mich immer positiv aufbauen konnten. Auch meinen Eltern danke ich von Herzen dafür, dass sie so fest an mich glauben und mir bei allen Schwierigkeiten immer zur Seite standen. Diesen wichtigsten Leuten in meinem Leben will ich hiermit ein großes und herzliches Dankeschön aussprechen. Deswegen widme ich diese Arbeit allein diesen Leuten.

Nicht zu vergessen sind auch meine Freunde: Thorsten Preiß, Irina Nikiforow und Olga Haas. Sie haben mich ständig unterstützt, wenn mal keiner in der Nähe war und waren mit ihrer Kritik und Bereitschaft zu Diskussionen immer eine gute Hilfe. An dieser Stelle sage ich auch Euch danke, meine Freunde.

Ein großer Dank gebührt auch meinen Betreuern, Dr. Adams und Professor Oppermann, für ihr Interesse und die kompetente Unterstützung bei der Arbeit.

**Inhaltsverzeichnis:**

<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>5</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>8</b>
<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>10</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>13</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>17</b>
2.1 Radikalische Polymerisation .....	17
2.1.1 Allgemeines.....	17
2.1.2 Fällungspolymerisation.....	21
2.2 Lebende Polymerisation .....	22
2.2.1 Arten der lebenden Polymerisationen – Vor- und Nachteile .....	22
2.2.2 Merkmale einer kontrolliert/lebenden Polymerisation .....	24
2.2.3 ATRP – Kinetik und Mechanismus.....	26
2.3 Statische Lichtstreuung .....	29
2.3.1 Allgemeines.....	29
2.3.2 Rayleigh – Streuung.....	31
2.3.3 Lichtstreuung und die Struktur der Polymere .....	35
2.4 Konfokale Fluoreszenzmikroskopie.....	44
2.4.1 Konfokale Mikroskopie.....	44
2.4.2 Grundlagen der Fluoreszenz .....	46
2.4.3 Anwendung der Fluoreszenz.....	50
2.5 Entmischung.....	54
2.5.1 Einführung.....	54
2.5.2 Flory-Huggins-Theorie – Gittermodell. ....	55
2.5.3 Gleichgewicht und dessen Verschiebung im heterogenen System. ....	62
<b>3 Gestaltung der Experimente.....</b>	<b>68</b>
3.1 Vorversuche .....	68
3.1.1 FRP .....	68
3.1.2 ATRP.....	69
3.2 Synthese und Vorbereitung der Polymere für die SLS.....	73

3.2.1	FRP .....	74
3.2.2	ATRP .....	77
3.3	Vorbereitung der Proben für die konfokale Fluoreszenzmikroskopie .....	79
3.4	Lichtstreuung .....	81
3.5	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie .....	83
3.5.1	Fluoreszenzmikroskopie .....	86
3.5.2	Auswertesoftware – QWin Pro © Leica Microsystems .....	88
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>90</b>
4.1	Lichtstreuung .....	90
4.1.1	Auswertungsmethoden im Überblick .....	90
4.2	SLS und Auswertung nach Debey-Bueche .....	94
4.2.1	Mit FRP hergestellten Proben .....	94
4.2.2	Mit ATRP synthetisierte Proben .....	101
4.3	Konfokale Fluoreszenzmikroskopie .....	105
4.3.1	Mit FRP hergestellten Proben .....	105
4.3.2	Proben, die mit ATRP hergestellt wurden .....	116
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerungen .....</b>	<b>122</b>
<b>6</b>	<b>Referenzen .....</b>	<b>125</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>130</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Streuung einer monochromatischen senkrecht polarisierten Lichtwelle an einem punktförmigen Dipol $q$ <sup>[26]</sup> .....	32
Abb. 2	Die Lichtstreuung eines unpolarisierten Lichtes in der Betrachtungsebene <sup>[26]</sup> .....	34
Abb. 3	Streuung an Makromolekülen <sup>[26]</sup> .....	39
Abb. 4	Streuung an mehreren Punkten im Partikel <sup>[26]</sup> .....	40
Abb. 5	Fluktuationen im Brechungsindex und die Korrelationslänge. ....	42
Abb. 6	Schematische Darstellung eines Lichtmikroskops <sup>[41]</sup> .....	44
Abb. 7	Konfokales Mikroskop: Schematisch <sup>[41]</sup> .....	45
Tab. 1	Arten der Lumineszenz.....	47
Abb. 8 a	Jablonski– Diagramm: Darstellung in Form von Potenzialkurven <sup>[47]</sup> .....	48
Abb. 8 b	<i>Jablonski</i> – Diagramm: Schematische Darstellung <sup>[41]</sup> .....	48
Abb. 9	Elektronenübergänge bei der UV-Spektroskopie .....	51
Abb. 10	Prinzip der FRET <sup>[56]</sup> .....	53
Abb. 11	Lösungen von Polymeren: a) – ideal verdünnt, b) – halb verdünnt, c) – konzentriert .....	56
Abb. 12	Model der Quasikristallgitter für die Lösungen.....	56
Abb. 13	Verhalten der Funktion $\Delta G(\phi)$ in verschiedenen Mischungen <sup>[59]</sup> ....	64
Abb. 14	Funktion $\Delta G(\phi)$ für die Lösungen mit einer Mischungslücke <sup>[59]</sup> .....	65
Abb. 15	Phasendiagramm einer Polymerlösung <sup>[59]</sup> .....	65
Tab. 2	Vergleich zwischen <i>Frechet's</i> <sup>[61]</sup> und der in der Arbeit benutzten Rezeptur .....	69
Tab. 3	Rezeptur für ATRP laut <i>Wang</i> und <i>Zhu</i> <sup>[62]</sup> .....	70
Abb. 16	Linearer Verlauf der zahlenmittleren Molmasse aufgetragen gegen den Umsatz .....	71
Abb. 17	Änderung der Polydispersität mit dem Umsatz. ....	72
Abb. 18	Reaktionsgleichung der Synthese .....	73
Abb. 19	Das Aussehen der Polymere mit Veränderung der Umgebung (2,3% Vernetzer).....	76



Abb. 20	Farbenspiegel der Polymere bei der Variation der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemischs bei 5 % v/v Vernetzer im Monomer .....	77
Abb. 21	Rhodamin B in der lactoiden (a)) und der chinoiden Form (b)) <sup>[65]</sup> .....	80
Abb. 22	Schematischer Aufbau der Lichtstreuapparatur <sup>[66]</sup> .....	82
Abb. 23	Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop Typ Leica TCS SPE5 <sup>[67]</sup> .....	84
Abb. 24	Inversionsmikroskop ohne Schwenktisch <sup>[68]</sup> .....	85
Abb. 25	Filterwürfel <sup>[69]</sup> : a) Sicht von Vorne, b) Sicht von Hinten.....	87
Abb. 26	Funktionsprinzip des Filterwürfels <sup>[41]</sup> .....	88
Abb. 27	Typische Bilder, die in zwei verschiedenen Modi aufgenommen wurden .....	89
Tab. 4	Vergleich der Auswertungsmethoden: $R_0$ - Streuung bei dem Winkel $0^\circ$ .....	93
Abb. 28	Verhalten des Achsenabschnitts der gesamten Versuchsreihe .....	94
Abb. 29	Verhalten der Steigung der Versuchsreihe.....	96
Abb. 30	Verhalten der Korrelationslänge in der Versuchsreihe .....	97
Abb. 31	Konzentrationsfluktuation in Polymeren der Versuchsreihe.....	99
Abb. 32	Logarithmische Aufragung der Inhomogenität gegen die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches.....	100
Abb. 33	Aussehen der Proben bei der ATRP.....	102
Abb. 34	Verhalten der Korrelationslänge in Abhängigkeit von der Konzentration des n-Decanols.....	103
Abb. 35	Verhalten der Inhomogenität in den ATRP – Proben.....	104
Abb. 36	„Baumkrone“ der durchsichtigen Probe (70,5 Vol.% n-Decanol). ...	106
Abb. 37	FCLSM – Auswertung für die mit FRP synthetisierten Proben.....	107
Abb. 38	Porenverteilung für die mit FRP synthetisierten Proben.....	108
Abb. 39	Veränderung der Poren mit steigender Monomerkonzentration bei FRP (9,1 Vol. % n-Decanol im LöMi und 2,3 Vol. % Vernetzer im Monomer) .....	109
Abb. 40	Veränderung der Porenverteilung bei den Proben aus Abb. 39.....	110
Abb. 41	Veränderung der Poren mit steigender Monomerkonzentration für FRP (9,1 Vol. % n-Decanol im Lösungsmittelgemisch) für 2,3 ; 18,2 und 38 Vol. % Vernetzer in der Monomermischung.....	111

Abb. 42	Veränderung der Porenverteilung bei unterschiedlichen (unten) Vernetzerkonzentrationen im Monomergemisch in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration im Reaktionsgemisch.....	112
Abb. 43	Veränderung der Porengröße bei Erhöhung der Vernetzerkonzentration in der Monomermischung .....	113
Abb. 44	Veränderung der Porenverteilung bei Erhöhung der Vernetzerkonzentration in der Monomermischung. ....	114
Abb. 45	Die ersten konfokale Fluoreszenzbilder von porösen Proben, die mit ATRP synthetisiert wurden.....	117
Abb. 46	Poren in den Proben der ATRP bei 2,3 Vol. % Vernetzer und 20 Vol. % Monomer. ....	118
Abb. 47	Porenverteilung für die Proben der ATRP bei 2,3 Vol. % Vernetzer.....	118
Abb. 48	Proben der ATRP bei 36,6 Vol. % Vernetzer. ....	119
Abb. 49	Sternartige Poren bei der Probe mit 90,1 Vol. % n-Decanol im Lösungsmittelgemisch und 36,6 Vol. % Vernetzer im Monomer. ....	120
Abb. 50	Porenverteilung für die Proben der ATRP bei 36,6 Vol. % Vernetzer.....	121
Tab. 5	Die große Reihe. ....	130
Abb. 51	<i>Debye-Bueche</i> Plot für eine blaue Probe.....	131
Abb. 52	<i>Guinier</i> Plot für dieselbe blaue Probe. ....	131
Abb. 53	<i>Ornstein-Zernike</i> Plot für dieselbe blaue Probe. ....	132
Abb. 54	<i>Debye-Bueche</i> Plot für eine durchsichtige Probe.....	133
Abb. 55	<i>Guinier</i> Plot für die durchsichtige Probe. ....	133
Abb. 56	<i>Ornstein-Zernike</i> Plot für die durchsichtige Probe. ....	134
Abb. 57	Aussehen der synthetisierten Polymere nach der Synthese: a) FRP-Exemplar links; b) ATRP-Exemplar rechts.....	134
Abb. 58	Unterschiede im Aussehen der Polymere bei der FRP in der Abhängigkeit von der n-Decanolkonzentration im Lösungsmittelgemisch.....	135
Abb. 59	Änderung der Farbtönung beim Umquellen im Toluol - FRP.....	136
Abb. 60	Änderung der Farbtönung beim Umquellen im Toluol - ATRP.....	136

**Abkürzungsverzeichnis**

AIBN	Azoisobutyronitril
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
B-Feld	magnetisches Feld
BD	1,3-Butandiol
BuMA	Butylmethacrylat
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscopy
Dec.	n-Decanol
DB	Debye-Bueche
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
E-Feld	elektrisches Feld
FGLS	Frequenzgemittelte Lichtstreuung
FCLSM	Fluorescence Confocal Laser Scanning Microscopy
FLIM	Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy
FLIP	Fluorescence Loss In Photobleaching
FRAP	Fluorescence Recovery After Photobleaching
FRET	Fluorescence Resonance Energy Transfer
FRP	freie radikalische Polymerisation
GU	Guinier
GPC	Gel Permeation Chromatography
HMTETA	1,1,4,7,10,10 – Hexamethyltetraethyltetramin
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
I	Initiator
K	Geschwindigkeitskonstante
L	Ligand
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Monomer
Me	Metall
$M_n$	Zahlenmittelwert der Molmasse
$M_w$	Gewichtsmittelwert der Molmasse
OZ	Ornstein-Zernike
P	Polymer

$\overline{P}_n$	Mittelwert des Polymersationsgrades
PVC	Polyvinylchlorid
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer
SLS	statische Lichtstreuung
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
$\nu$	Geschwindigkeit
WW	Wechselwirkung
X	Halogenatom

## Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es, die Charakterisierung poröser Polymere mit Methoden wie der statischen Lichtstreuung (SLS) und der konfokalen Mikroskopie (CLSM) durchzuführen. Aufgrund der Porosität der Polymere, lag die Schwierigkeit darin, diese untypischen Methoden auf die Analyse dieser Polymere zu adaptieren. Dabei standen die Veränderungen der Eigenschaften und vor allem der Porosität der Polymere in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung besonders im Fokus der Untersuchungen. Neben den beiden Untersuchungsmethoden wurde auch die neue Methode ATRP zur Herstellung dieser Polymere zum ersten Mal getestet und mit der klassischen, freien radikalischen Polymerisation verglichen.

Zur Herstellung der Polymere wurde die Methode von *Frechet* und *Svec* aus Butylmethacrylat als Hauptbestandteil, Ethylenglykoldimethacrylat als Vernetzer und das Lösungsmittelgemisch aus n-Decanol und 1,3-Butandiol übernommen. Allerdings synthetisierten Frechet und Svec die Polymere in dünnen Glaskapillaren unter UV-Bestrahlung. Jedoch eigneten sich solch kleine Volumina nicht für die Untersuchungen mittels Lichtstreuung und konfokaler Mikroskopie. Durch die Vergrößerung des Volumens wurde die UV-Bestrahlung als Polymerisationsinitiator ungeeignet. Schließlich erfolgte die Initiierung der Polymerisation thermisch, zumal der Initiator AIBN für beide Arten der Initiierung geeignet ist. Auch die Anteile des Monomers und Vernetzers mussten reduziert werden, um die Messung mit der SLS-Apparatur zu ermöglichen. Da das Lösungsmittelgemisch nicht immer konstant war, mussten alle Proben in Toluol umgequollen werden.

Die mittels radikalischer Copolymerisation hergestellten schwammartigen Polymere wurden unter Veränderung der Konzentrationen beider Lösungsmittel, des Vernetzungsgrades und der Monomerkonzentration auf die mikro- und makroskopischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden die Lichtstreuung sowie die konfokale Mikroskopie angewendet.

Laut dem theoretischen Ansatz für die Streufunktion eines Polymernetzwerkes setzt sie sich additiv aus der thermodynamischen Fluktuation und der Schwankung der Eigenkonzentration zusammen. Da ein lineares Polymer ähnliche Fluktuationen des Brechungsindex aufweist, konnte es quantitativ bestimmt werden und von der Gesamtstreuung subtrahiert werden. Der zweite

Beitrag ergibt sich aus der Vernetzung, die Inhomogenitäten erzeugt, die zur Streuung führen. In der Praxis stellte sich aber heraus, dass das lineare Polymer stärkere Streuung zeigte als die Gesamtstreuung des vernetzten Polymers. Offensichtlich wurde die Ordnung der Ketten auch von der während der Polymerisation auftretenden Phasenseparation beeinflusst. Aus diesem Grund blieb das Lösungsmittel als einzige Referenz, während die Inhomogenität eine additive Größe darstellt.

In vorangegangenen Arbeiten erfolgte die Charakterisierung der porösen Polymere ausschließlich mittels SLS. Die daraus gezogenen mikroskopischen Informationen wurden nun in der vorliegenden Arbeit den makroskopischen Eigenschaften gegenübergestellt, die durch konfokale Mikroskopie zugänglich wurden.

Die konfokale Mikroskopie lieferte direkt eine visuelle Darstellung der Polymere, in der die Poren bereits ab 100 nm sichtbar wurden. Allerdings wurde die Reflektion stark durch Interferenzen geschwächt und konnte keinen guten Kontrast im Bild liefern. Aus diesem Grund wurde das Polymer mit Rhodamin B als Fluorochrom markiert und die Bilder im Fluoreszenzmodus aufgenommen. Da die Porosität der Polymere sehr ausgeprägt war, konnte Rhodamin B das Polymer auch in den Poren benetzen. Dieses erlaubte einen tieferen und detaillierten Einblick in die Struktur der Polymere auch unterhalb der Oberfläche.

Im zweiten Teil dieser Arbeit stand neben dem Vergleich der beiden Analysemethoden auch der Vergleich von zwei Synthesemethoden im Fokus: die freie radikalische Polymerisation (FRP) und die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Die Gemeinsamkeit der beiden Reaktionen liegt in dem radikalischen Prinzip der Initiierung der Reaktion und deren Ablauf über den radikalischen Mechanismus. Ansonsten ist die FRP eine chaotische, sehr schnell ablaufende und unselektive Reaktion. Dagegen ist die ATRP eine relativ langsame, geordnete und selektive Reaktion.

Es wurde generell festgestellt, dass die Entmischung während der Polymerisation bei gegebener Temperatur eine erheblich größere Rolle bei der Porositätsentwicklung spielt, als die Entmischung nach dem Abkühlen auf die Raumtemperatur. Die erste Entmischung ist für die Bildung der Poren und deren Anzahl und Größe verantwortlich, die Zweite ließ nur die Größe der Poren beim Abkühlen ein wenig korrigieren. Die Form und die Größe der

Poren hängen von dem thermodynamischen Zustand des Lösungsmittelgemischs sowie von der Art der Polymerisation ab.

Beim Lösungsmittelgemisch wurde eine Mischung im gleichen Verhältnis aus dem guten und schlechten Lösungsmittel für das Polymer als eine charakteristische Größe festgestellt: Bei dieser Konstellation fand eine sprunghafte Veränderung in der Porengröße statt, die sowohl bei der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie als auch bei der statischen Lichtstreuung registriert wurde. Dominierte das schlechtere Lösungsmittel im Gemisch, so waren die Poren im Mittelwert deutlich größer und deren Anzahl ein wenig erhöht, gegenüber den Verhältnissen, in denen das bessere Lösungsmittel im Gemisch dominierte.

Bei den Polymerisationsmethoden ließen sich erwartungsgemäß bei der Atom Transfer Radical Polymerization deutlich größere und ideal runden Poren in der Polymermatrix bilden, als es bei der freien radikalischen Polymerisation möglich war. Die Größe der Poren war dabei um etwa eine Größenordnung höher als bei der ATRP, selbst bei einem sehr hohen Vernetzungsgrad. Allerdings war die Größe der Poren erst bei sehr hoher Vernetzung für die Chromatographie brauchbar. Die Reduktion der Vernetzerkonzentration führte unverzüglich zu überdimensionalen Poren, die auch mit dem bloßen Auge sichtbar wurde.

**1****Einleitung**

Im Jahr 2007 ist die Produktion von Kunststoffen in Deutschland um 1,4% gegenüber dem Vorjahr gestiegen und der Zuwachs wird bis 2015 auf mehr als 5% pro Jahr prognostiziert. In den aufstrebenden Industrienationen, wie China und Russland <sup>[1]</sup> liegt dieser Zuwachs jetzt schon im zweistelligen Bereich (und wird noch weiter Anwachsen). Die vielseitige Anwendung der Kunststoffe steigt aufgrund der optimierten Eigenschaften der Kunststoffe stetig weiter an.

In dieser Arbeit lag der Fokus auf den porösen Polymeren und der Veränderung ihrer Eigenschaften. Poröse Polymere sind langkettige und meistens vernetzte Polymere, die Hohlstellen und Kanäle in ihrer Innenstruktur aufweisen. Die Funktion dieser Hohlstellen und Kanäle ist eine Verbesserung oder Ermöglichung des Stofftransportes durch die Polymere und eine erhöhte Absorptionsfähigkeit. Die Anwendung solcher Polymere ist nicht nur in der Analytik stark verbreitet, sondern ist bereits in vielen anderen Bereichen der Industrie angenommen. Der Grund dafür war eine sehr einfache Handhabung der Polymere und auf Grund ihrer Porosität eine enorm große Oberfläche. Einige Beispiele für poröse Polymere sind Membranen (hydrophobe, luftdurchlässige, ölabweisende, katalysatortragende usw.)<sup>[2]</sup>, Gas- und Flüssigkeitsfilter, Applikatoren im Kosmetik- und Gesundheitswesen, Komponenten für die Flüssigkeitsabgabe bei Druckern, Kopierern und Duftspender, Schreibinstrumente, Schalldämpfer für die Pneumatik- und Drucklufttechnik, Separations- und Trennmittel in der Analytik und Lebensmittelindustrie, Isoliermaterialien in der Bauindustrie.

Als erste Separationsmaterialien wurden Schüttungen aus granulierten anorganischen Stoffen verwendet, wie Aktivkohle oder Silikagel. Um die Trennung zu optimieren, musste die Schütthöhe der Kolonnen vergrößert werden, was zu einem erhöhten Platzbedarf führte. Die Anwendung von Silikagel und Aktivkohle wurde auch durch chemische Instabilität und langsamen Stofftransport begrenzt. Um den Stofftransport zu erhöhen, wurde in den früheren fünfziger Jahren die sogenannten synthetischen Zeolite <sup>[73]</sup> entwickelt, deren poröser und stabiler Aufbau einen schnellen und effizienten Durchsatz der zu trennenden Substanz ermöglichte. Das Problem der



Trenngeschwindigkeit wurde dadurch zwar gelöst, das Problem der chemischen Resistenz blieb aber bestehen, da auch Zeolite aus Metallsilikaten oder -arsenaten bestanden und die notwendige Modifizierung aufwendig ist. So wurden die auf Polymeren basierenden Trennmaterialien/Gelmatrices entwickelt. Neben der hohen Robustheit weisen diese Polymere auch die geforderte chemische Resistenz auf. Für unterschiedliche Anwendungen konnte unter anderem auch deren Polarität schnell verändert werden, ohne dabei das Material zu wechseln oder zu beschädigen. Ein weiterer Vorteil dieser auf Polymeren basierenden Matrices lag auch darin, dass das Polymer die Form der Säule annehmen konnte. Dieses ist möglich, weil die meisten Monomere zur Synthese der zur Separation verwendbaren Polymere flüssig sind und erst durch Polymerisation und Vernetzung zu starren Festkörpern wurden. So konnte man die Monomer-Vernetzer-Mischung direkt in die Säule füllen und dort polymerisieren lassen, sodass das Gel direkt nach dem Entfernen der Lösungsmittel einsatzbereit war. Deswegen wurde der Säule vor der Polymerisation die entsprechende Form gegeben und erst dann polymerisiert. Auf diese Weise wurden alle Probleme des Platzbedarfes gelöst und die Trennfähigkeit zusätzlich durch Erhöhung der Länge der Säule erheblich gesteigert. Dennoch ist die weitere Optimierung der auf Polymeren basierenden Trennsäulen erforderlich, woran auch heute noch gearbeitet wird. Dabei wird sowohl an der Optimierung der Kontaktfläche sowie an der Porosität im Allgemeinen weiter gearbeitet, um die Trennung schneller und selektiver zu gestalten.

Den größten Beitrag zur Entwicklung der porösen Polymere leisteten Svec und Frechet <sup>[3]</sup>. In ihren Arbeiten untersuchten sie sowohl unterschiedliche Monomere als auch Lösungsmittel und deren Einfluss auf das Trennverhalten in der Säule. Zu Zeit arbeitet die Gruppe von Prof. Dr. P. J. Schoenmakers <sup>[4]</sup> in Amsterdam an der Optimierung hochvernetzter poröser Polymere. Die Optimierung der Herstellung der Polymere und ihrer Eigenschaften hatte bislang rein technischen Charakter, wobei die physikalisch-chemischen Zusammenhänge (z.B. Kinetik der Porenbildung) vernachlässigt wurden und deswegen nun ein besseres Verständnis erfordern. Dieser Sachverhalt war der Ansatzpunkt in dieser Arbeit. Im Detail stand dabei der Einblick in die Struktur der porösen Polymere, sowie die Veränderung der Struktur unter dem

Einfluss der Zusammensetzung der Reaktionsmischung und der Polymerisationsmethode im Vordergrund.

Gleichzeitig wurden unkonventionelle Analysenmethoden zur Untersuchung der Polymere herangezogen und deren Anwendbarkeit und eventuelle Kombinationsfähigkeit der Methoden überprüft. Dafür wurde eine der ältesten Methoden ausgewählt - die Lichtstreuung - und parallel dazu die moderne konfokale Mikroskopie. Mit Hilfe der Lichtstreuung konnten für das Polymer charakteristische Größen ermittelt werden. Zur Ermittlung dieser Größen werden unter anderem die drei Methoden nach *Debye-Bueche*<sup>[5]</sup>, *Ornstein-Zernike*<sup>[6]</sup> und *Guinier*<sup>[7]</sup> zur Auftragung der Lichtsreudaten angewendet, wobei sich nur die Methode nach *Debye-Bueche* als optimal bewehrt hat. Die Lichtstreuung ist sehr empfindlich und erfordert eine saubere und sorgfältige Arbeit bei der Präparation der Reaktionslösung und eine große Vorsicht im Umgang mit den Polymeren. Deswegen wird als eine ergänzende Methode die konfokale Mikroskopie benutzt, um die Porengröße direkt visuell zu ermitteln. Um die möglichen Interferenzen zu vermeiden, wurde die konfokale Mikroskopie im Fluoreszenzmodus durchgeführt, wodurch sich der Kontrast zwischen Pore und Polymer besser darstellen ließ.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit war die Anwendung zweier verschiedener Methoden zur Präparation oder Polymerisation der Monomere. Das ist zum einen die klassische FRP (Freie Radikalische Polymerisation) und zum anderen die moderne lebende Polymerisation (ATRP). Die Initiierung erfolgt in beiden Fällen thermisch bei der gleichen Temperatur. Das Ziel war die beiden Methoden miteinander zu vergleichen und Vor- und Nachteile der verwendeten Methoden zu diskutieren.

Das porenbildende Mittel ist das Lösungsmittelgemisch, dessen Bestandteile gute Lösungsmittel für die Monomere aber keine guten Lösungsmittel für das Polymer sind. So findet die Separation des Polymers von der Lösung schon während der Polymerisation statt. Genau dieser Prozess liegt der Porenbildung zu Grunde, die ebenfalls von der Wahl des Lösungsmittels abhängig ist. Durch die Variation des Verhältnisses der beiden Lösungsmittelbestandteile konnte ein Einfluss auf die Struktur der Polymere ausgeübt werden. Schließlich sollte die Auswirkung der unterschiedlichen

Lösungsmittelzusammensetzung, sowie der Einfluss des Vernetzer- und des Monomeranteils auf den Porenbildungsvorgang untersucht werden.

Dabei war es wichtig zu klären welche Vorgänge während und nach der Polymerisation die Porengröße beeinflussen ohne eine bestimmte Größe erzielen zu wollen. Diese Arbeit dient also dazu, die Vorgänge der Porenbildung besser zu verstehen, um diese gezielt bei der Herstellung zu nutzen und so Polymere mit bestimmten Eigenschaften für bestimmte Zwecke kreieren zu können.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Radikalische Polymerisation

#### 2.1.1 Allgemeines

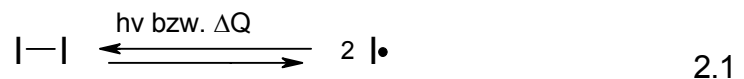
Unser Alltag ist ohne Kunststoffe einfach undenkbar geworden. Die Naturwerkstoffe (Holz, Glas, Metall, Baumwolle, Leinen...) müssen immer mehr ihre vorrangige Stellung in Alltag aufgeben und an die Kunststoffe übertragen. Die Kunststoffe haben neben ihren Vorteilen (Leichtigkeit, chemische Beständigkeit, relativ hohe mechanische Beständigkeit) auch ihre Nachteile, nämlich relativ schlechte Abbaubarkeit und manche (wie PVC) recht große Belastung für Umwelt und Menschen. Dennoch sind die Vorteile überwiegend und mit Nachteilen wird so vorgegangen, dass sie nicht zu großen Nachteilen werden (Recycling, Ersatz für PVC...), sondern zu Vorteilen werden. Deswegen wächst die Produktion und Verwendung an Polymerwerkstoffen immer weiter an, selbst dort, wo die Kunststoffe nicht mit Naturwerkstoffen mithalten können, treten die Polymere als Schutz (Lack, Polymerfilme...) oder Begleiter für die Naturmaterialie (z.B. Polyacrylnitril in den Baumwollkleidungen).

Die meisten Polymerisationsreaktionen laufen exotherm ab und die kinetische Kontrolle bei solchen Reaktionen kann nur selten erfolgen. Eine Polymerisation können die Verbindungen mit ungesättigten C-C-Bindungen, mit spannungsreichen Ringen oder mit funktionellen kondensationsfähigen Gruppen eingehen, deswegen spielt die Kinetik der Spaltung der  $\sigma$ -Bindung oder  $\pi$ -Bindung in diesen Verbindungen die entscheidende Rolle. Nur wenige Verbindungen können selbst eigene Polymerisation initiieren, dazu gehören unter anderem Styrol und Methylmethacrylat. Bei den meisten Verbindungen aber wird die Bindungsenergie durch den Angriff einer reaktiven Spezies überwunden. Zu solchen Spezies zählen Radikale, deren Reaktivität von Art zu Art unterschiedlich ist. Das ist einer der Gründe dafür, dass die am häufigsten angewendete Reaktion bei der Herstellung der Polymerwerkstoffe die radikal-initiierte Reaktion ist. Radikale, bei denen das Defizit an Elektronendichte durch die Verschiebung dieser Dichte von den

Nachbaratomen (Gruppen) erfolgen kann, sind stabile Radikale. Andernfalls sind die Radikale sehr reaktiv und ihre Lebensdauer kann im Millisekundenbereich liegen. Die Unselektivität der Radikale gegenüber den großtechnisch verwendeten Monomeren, schnelle Ablauf der Reaktion, Leichtigkeit bei der Erzeugung der Radikale sind weitere Gründe für die große Verbreitung der radikalischen Polymerisation in der Industrie.

Um die Radikale zu erzeugen gibt es vier grundlegenden Methoden – mechanische, photochemische, thermische oder durch Redoxreaktionen erzeugte Radikale. In der Industrie wird die letzten beiden am häufigsten eingesetzt. Photopolymerisation wird nur in Lösungen und bei kleinen Volumina angewendet, da die Durchlässigkeit für die Strahlung mit fortschreitender Reaktion sinkt.

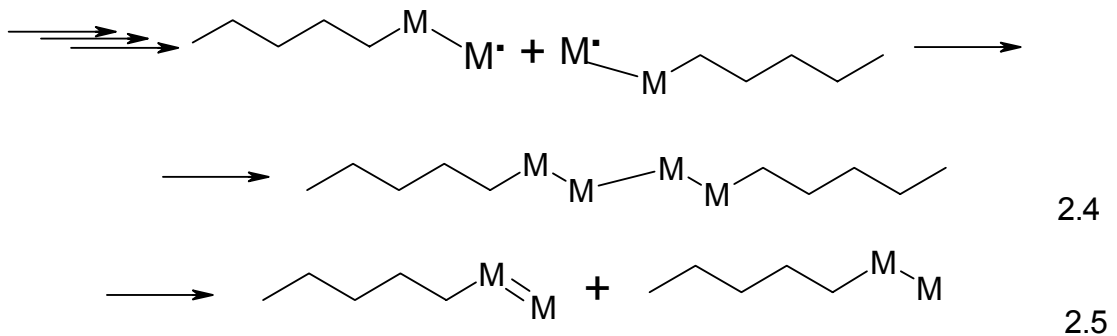
Radikalische Polymerisation besteht aus drei grundlegenden Schritten<sup>[8]</sup>: Startreaktion, Kettenwachstum- und Kettenabbruchreaktion. Die Startreaktion wird durch den Zerfall des Initiators (I) in Radikale und den anschließenden Angriff des Radikals auf die Moleküle des Monomers (M) charakterisiert (2.1 und 2.2).



Beim Kettenwachstum reagiert das Monomerradikal mit weiteren Molekülen des Monomers und bildet so die Polymerketten (P) (2.3).



Der Kettenabbruch kann durch zwei verschiedene Prozesse, die unterschiedlich wahrscheinlich sind, eintreten. Dabei handelt es sich entweder um die Kombination (2.4) zweier Polymerradikale oder die Disproportionierung der beiden (2.5).



Wie aus Abbildung 2.4 und 2.5 deutlich wird, kann die Abbruchreaktion in jedem Augenblick der Reaktion passieren, besonders wenn die Konzentration der Radikale so groß ist, dass die erhöhte Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes zweier Radikale vorliegt. Damit die Polymerisation überhaupt stattfindet, muss garantiert sein, dass die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion größer ist als die der Abbruchsreaktionen, was auf die meisten Polyreaktionen zutrifft.

Die Kinetik der Polymerreaktionen ist äußerst komplex, da viele äußere und innere Faktoren einen großen Einfluss auf das Geschwindigkeitsgesetz haben. Z.B. solche wie Temperatur, Geleffekt, Viskosität des Mediums und des Gesamtsystems, Diffusionsfähigkeit sowohl der Radikale, der Polymerradikale als auch des Monomers. All diese Parameter ändern sich während der Reaktion, wobei die Änderung eines einzelnen Parameters sofortige Auswirkungen auf einen anderen Parameter hat.

Falls man den idealen Fall betrachtet, so kann die freie radikalische Polymerisation in zwei Reaktionen unterschiedlicher Ordnung aufgeteilt werden: Die Wachstumsgeschwindigkeit ist erster Ordnung in Bezug auf die Radikalkonzentration, während die Abbruchreaktionen Kombination und Disproportionierung zweiter Ordnung sind (Gl. 2.6 und 2.7).

$$v_p = k_p \times [R\bullet] \times [M] \quad (1)$$

$$v_t = k_t \times [R\bullet]^2 \quad (2)$$

$v_p$  - Wachstumsgeschwindigkeit (propagation)

$k_p$  - Wachstumsgeschwindigkeitskonstante

$[R\bullet]$  - Radikalkonzentration

$[M]$  - Monomerkonzentration

$v_t$  - Abbruchgeschwindigkeit (termination)

$k_t$  - Abbruchgeschwindigkeitskonstante

Der Polymerisationsgrad ergibt sich als das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeit zu Abbruchgeschwindigkeit (Gl. 3).

$$\overline{P}_n = \frac{v_p}{v_t} \quad (3)$$

$\overline{P}_n$  - Zahlenmittel des Polymerisationsgrades

Das Gleichgewicht oder dessen Verschiebung zwischen diesen beiden Prozessen (Kettenwachstum und Kettenabbruch) bestimmt die Eigenschaften der Polymere (Größe der Molmasse, dessen Verteilung). So kann auch die Breite der Molmasseverteilung in der FRP erklärt werden, da mit steigendem Umsatz die Abbruchsreaktionen immer wahrscheinlicher werden.

Üblicherweise stellt die Industrie bestimmte Anforderungen (z.B. Bruchfestigkeit, möglichst hohe Elastizität) an die Eigenschaften der Werkstoffe, welche eine bestimmte Vorgehensweise bei der Polymerisation erfordern. Die Eigenschaften der Polymere hängen einerseits von den Monomeren, andererseits von der Molmasse des Polymers ab. Um letzteres kontrollieren zu können, werden mehrere Konzepte erarbeitet, die auch großtechnisch angewendet werden.

Je nach Art der Polymerisation unterscheidet man vier verschiedene Bereiche, die weiter in unterschiedliche Techniken unterteilt werden: die Polymerisation in Lösung, in Gasphase, die Oberflächen- und Grenzflächenpolymerisation, sowie Polymerisation in der festen Phase.

Um die Viskosität der Reaktionsmischung zu minimieren, führt man die Polymerisation in Lösung durch. Solche Reaktionen können die annähernde Konstanz der Viskosität während der ganzen Reaktion garantieren, womit nicht nur besserer Stoffaustausch sondern auch besserer Wärmeaustausch gewährleistet ist. Dieses bedeutet für die Polymerradikale eine nahezu konstante, vom Umsatz unabhängige Bewegungsfreiheit, was bei der Polymerisation in der Schmelze ganz anders ist. Besonders gut haben sich für diese Zwecke die heterogenen Reaktionen in Emulsion oder Suspension bewährt, da die Nanotechnologie einer der schnell progressiven Zweige in der

Polymerindustrie ist. Auch allen Experimenten in dieser Arbeit zur Grunde liegende Fällungspolymerisation ist eine in Lösung geführte Reaktion.

### 2.1.2 Fällungspolymerisation

Die Fällungspolymerisation ist eine dieser Methoden mit guter Wärmeabfuhr und guter Diffusion. Für diese Polymerisation ist charakteristisch, dass in Lösungsmitteln gearbeitet wird, die im Allgemeinen für Monomere gute Lösungsmittel, aber schlechte für die während der Reaktion gebildeten Polymere, sind. Wie bei jeder Polymerisation in Lösung werden auch hier die Lösungsmittel so gewählt, dass sie „indifferent“ <sup>[9]</sup> sind. Dieses bedeutet, dass das Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Abbruch- und Übertragungsreaktion ausübt, also keinen Einfluss auf die Kinetik der Polymerisation haben. Eine Ausnahme bilden die Fälle, bei denen die Überträgerfunktion des Lösungsmittels gezielt genutzt wird. Da die Menge an Lösungsmittel reguliert werden kann, wählt man sie so, dass der Geleffekt so stark wie möglich unterdrückt wird. Einer der großen Nachteile der Polymerisationen in der Lösung ist die spätere Aufarbeitung der Produkte. Das Lösungsmittel muss aufwändig und unter hohem Energieverbrauch entfernt werden. Deswegen ist die Anwendung der Polymerisation in der Lösung meistens auf die Gebiete beschränkt, bei denen Polymere im gelösten Zustand weiter verwendet werden. Dieses Problem ist bei der Fällungspolymerisation nicht gegeben. Da das Polymer in dem Lösungsmittel nicht löslich ist, kann es durch Zentrifugieren und anschließende Filtration leicht vom Lösungsmittel getrennt werden. Je nach gewünschter Partikelgröße werden sie entweder durch Vernetzung oder durch Zusatz von Antikoagulationsmitteln kontrolliert.

Ein weiterer Vorteil der Fällungspolymerisation ist die Behinderung des bimolekularen Kettenabbruches, was zu Selbstbeschleunigung führen kann. Der dadurch mögliche Temperaturanstieg kann ohne Probleme reguliert werden, da das ausgefallene Polymer keinen Anstieg der Viskosität verursacht.

Im Falle der porösen Systeme sorgt man dafür, dass während der Fällung auch noch die Vernetzung stattfindet, was die Ausbildung porenförmiger Kanäle im Polymer zur Folge hat. Die Größe dieser porenförmigen Gebilde



kann durch die Wahl der Lösungsmittel gesteuert werden. Im Unterschied zur gewöhnlichen Fällungspolymerisation nimmt man bei der Synthese der porösen Polymere Lösungsmittelgemische, die aus einem schlechten und einem guten Lösungsmittel für Polymer bestehen. Durch Variation des Anteils an einem der beiden Lösungsmittel können die Poren verkleinert oder vergrößert werden. So kann die erwünschte Porengröße für die Katalyse oder für die Separationsmedien angesteuert werden, allerdings fehlt ein detailliertes Verständnis über die Kinetik und andere Hintergründe der Porenbildung.

Die am häufigsten angewendete Methode zur Charakterisierung der Porosität der so hergestellten Polymere für die stationäre Phase ist HPLC oder die „mercury intrusion porosimetry“<sup>[10-12]</sup>. Beide Methoden können jedoch nur die mittlere Porenverteilung als Ergebnis liefern. In der Arbeit verwendeten Methoden SLS und FCLSM sollten als Alternativen geprüft werden und deren Grenzen gefunden werden.

## 2.2 Lebende Polymerisation

### 2.2.1 Arten der lebenden Polymerisationen – Vor- und Nachteile

Eine freie radikalische Polymerisation (FRP) hat einen wesentlichen Nachteil für die Produktion – die Molmasse der Polymere bei dieser Polymerisation unterliegt einer breiten Verteilung. Dieses hat zur Folge, dass die Polymere keine einheitlichen Eigenschaften haben (Elastizität, mechanische Festigkeit, thermodynamische Eigenschaften leiden darunter). Um eine gewisse Kontrolle über die Eigenschaften der hergestellten Polymere zu gewinnen und dabei auf die zeit- und energieaufwändige Aufarbeitung der Polymere nach der Polymerisation zu vermeiden, ist man bestrebt nach Alternativen zu forschen.

In den frühen 50er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde zuerst die ionische Polymerisation an Styrol durchgeführt, die auf stabilen Karboanionen basierte. Da diese Reaktion langsam, kontinuierlich und ohne Abbruch verläuft, wurde sie von *M.Szwarc*<sup>[13-14]</sup> als „lebend“ bezeichnet. Als aber die ionische Polymerisation näher untersucht wurde, hat man viele Nachteile festgestellt. Um solch eine Polymerisation durchzuführen, müssen einige Bedingungen eingehalten werden (tiefe Temperaturen, Sauerstoff- und Kohlendioxid–

Ausschluß, pH-Wert), außerdem kommen nicht alle Monomere für diese Art der Polymerisation in Frage (Verlagerung der Ladung im Molekül, bedingte Stabilität der Ionen). Diese Problematik bei der ionischen Polymerisation führte dazu, dass die Forschung nach Alternativen zur FRP weiter intensiviert wurde. Schließlich wurde Anfang der 80-iger Jahre eine Methode präsentiert, die neue Dimensionen der lebenden Polymerisation eröffnete. *T. Otsu* <sup>[15]</sup> führt dabei ein Begriff „Iniferter“ ein, Stoffe, die gleichzeitig die Funktionen der Initiierung, Transfer und Abbruch der Polymerkette haben (**i**nitiator – **t**ransfer agent – **t**erminator). Das Wesentliche an dieser Art der Polymerisation mit „Inifertern“ ist, dass die photochemische Reaktion den Zerfall des „Iniferters“ in eine aktive und eine stabile Spezies auslöst. Während die stabile Spezies die Kette reversibel abbrechen kann, initiiert die aktive Spezies die Polymerisation. Später wurde festgestellt, dass die stabile Spezies auch an den Reaktionen der bimolekularen Kombination teilnimmt und damit die Erhöhung der Polydispersität zur Folge hat, deswegen ist die Kontrolle nicht optimal. Dabei war die Vielzahl der „Iniferters“ gegenüber der ionischen Polymerisation vorteilhafter.

Einige Jahre später haben *D. Solomon*, *E. Rizzardo* und *G. Moad* <sup>[16]</sup> eine weitere Alternative ausgearbeitet, die vom *M. Georges* und Mitarbeitern <sup>[17]</sup> modernisiert wurde und auf den Nitroxylverbindungen als „Radikalfänger“ basiert. Diese Art der kontrollierten Polymerisation wird als „Stable Free Radical Polymerization“ bezeichnet und diente als Fundament für weitere Forschungen im Bereich der kontrollierten radikalischen Polymerisation.

So wurden Mitte der 90er Jahre von *K. Matyjaszewski*, *M. Sawamoto* und *V. Percec* <sup>[18]</sup> die stabilen Nitroxylradikale durch Komplexe der Übergangsmetalle ersetzt. Diese Methode wurde als „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) bekannt und bekommt eine immer größere Bedeutung bei der kontrollierten Synthese von Polymeren mit bestimmten Eigenschaften. Sie hat den großen Vorteil, dass die Metallkomplexe durch eine geschickte Wahl der Liganden sowohl in der wässrigen als auch in organischen Lösungen verwendbar sind, sodass sich die meisten bekannten Monomere mit Hilfe dieser Komplexe problemlos polymerisieren lassen. Ein Hindernis stellt dabei aber die farbgebende, magnetische und elektrisch empfindliche Eigenschaft

des Metallkomplexes dar. Aber auch in dieser Hinsicht wird nach Lösungswegen gesucht.

In den späten 90er Jahren wurde eine weitere Polymerisationsmethode von *E. Rizzardo* <sup>[19]</sup> präsentiert, wo als Transfermittel die Thiocarbonate eingesetzt wurden. Diese Methode trägt den Namen RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) und ist bzgl. des Kettenwachstums stark von den Eigenschaften der Thioverbindung abhängig. Dabei spielt die Abgangsgruppe solcher Thioverbindungen eine wichtige Rolle, da sie einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Da die RAFT-Polymerisation zwar schneller als die ATRP verläuft, bei der aber nur kurze Ketten mit zu geringen Molmassen erzeugt werden können, ermöglicht sie keine besonders anspruchsvollen Polymere herzustellen. Des Weiteren ist es die Diffusion, die bei der RAFT-Polymerisation, die Kinetik bestimmt. Das hat zur Folge, dass die Polymerisation immer langsamer wird, wenn der Umsatz steigt. Trotz der sehr engen Verteilung der Molmasse findet diese Art der Polymerisation aufgrund der oben genannten Schwierigkeiten recht geringe Anwendung in der industriellen Produktion.

### 2.2.2 Merkmale einer kontrolliert/lebenden Polymerisation

Im Laufe der Forschungen zur Kontrolle über die Polymerisationsprozesse wurden die Merkmale der kontrolliert/lebenden Polymerisation deklariert:

1. Die „Lebenszeit“ einer wachsenden Kette erhöht sich gegenüber der klassischen FRP von einer Sekunde bis über einige Stunden, da die „schlafenden“ Ketten an den abwechselnden Prozessen der Aktivierung und Deaktivierung teilnehmen;
2. Bei der FRP verläuft die Initiierung recht langsam und oft wird der Initiator nicht vollständig verbraucht. Bei der kontrollierten Polymerisation verläuft die Initiierung dagegen recht schnell und das Wachstum aller Ketten erfolgt gleichzeitig, was im Endeffekt zur Kontrolle über die „Architektur“ der Makromoleküle führt;
3. Während in der klassischen FRP fast alle Ketten durch Abbruchsreaktionen deaktiviert werden und aus der Polymerisation ausgeschlossen werden, sind

es bei der kontrollierten Polymerisation oft lediglich 10-15% Ketten, die komplett deaktiviert sind;

4. Generell verläuft die kontrollierte Polymerisation langsamer als die FRP. Wird jedoch die Herstellung kurzkettiger, niedermolekularer Polymere angestrebt, so können die Geschwindigkeiten in beiden Fällen ähnlich sein;

5. Die stationäre Konzentration der Radikale stellt sich bei der FRP durch gleiche Geschwindigkeit der Initiierung und des Abbruches ein, während die kontrollierte Polymerisation auf den stabilen Radikalen basiert, wobei die konstante Konzentration der Makroradikale durch Gleichgewicht zwischen lebenden und schlafenden Spezies bestimmt wird;

6. Die Abbruchsreaktionen bei der FRP finden meistens zwischen langen und kurzen neuen Ketten statt. Da die Makroradikale bei der kontrollierten Reaktion stabiler sind, sind auch die Ketten am Anfang alle kurz und werden immer länger mit der Zeit, so dass die Wahrscheinlichkeit des bimolekularen Abbruches diffusionsbedingt immer geringer wird.

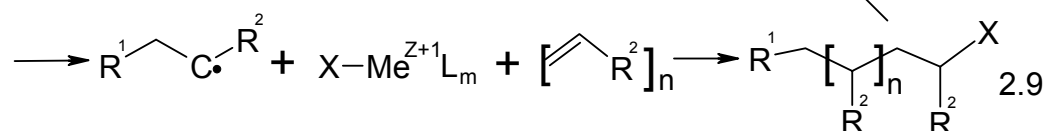
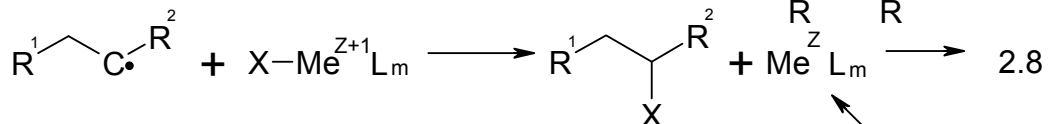
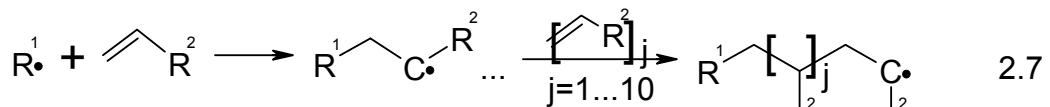
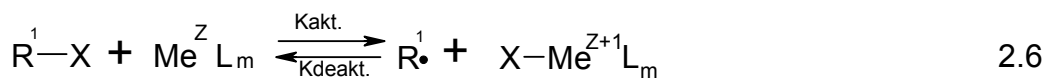
Aus diesen Merkmalen erschließen sich folgende Eigenschaften der kontrollierten Polymerisation:

- Da die Anzahl der aktiv wachsenden Ketten konstant bleibt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine konstante Größe;
- Da kaum Abbruchreaktionen stattfinden und die Ketten konstant wachsen, steigt die mittlere Molmasse ( $M_n$ ) mit steigendem Umsatz linear an;
- Die Polydispersität ( $M_w/M_n$ ) ist relativ zur FRP klein; ( $1 < M_w/M_n < 2$ )
- Produkte aus lebender/kontrollierte bleiben solange deaktiviert bis weitere Monomere hinzu gegeben werden. Dies führt zu weiteren Reaktionen und dem Anwachsen der Molmasse des Polymers.

Diese Eigenschaften werden analytisch genutzt, um den lebenden oder kontrollierten Verlauf der Polymerisation zu bestätigen oder zu überprüfen.

### 2.2.3 ATRP – Kinetik und Mechanismus

Eine der viel versprechendsten lebenden Polymerisationen zum heutigen Zeitpunkt ist die ATRP. Dieser Polymerisation liegt eine Reaktion zu Grunde, die in der organischen Chemie unter dem Namen ATRA (atom transfer radical addition) bekannt ist. Sie basiert auf der mit Metallkomplexen ( $\text{Me}^Z\text{L}_m$ ) katalysierten Reaktion von ungesättigten Verbindungen mit Alkyl(Aryl)halogeniden. Wie auch in der klassischen FRP beginnt die Reaktion mit der Initiierung (2.6). Als Initiatoren werden Halogenide der Kohlenwasserstoffe benutzt, meistens aber die Carbonsäurehalogenide, da diese ihr Halogenatom besonders leicht der Reaktion zur Verfügung stellen. Der Übergangsmetallkomplex dient als Halogenfänger (wird oxidiert), dabei gewährt er dem Halogenatom nur eine vorübergehende Aufnahme.



Das Carbonsäureradikal greift die Doppelbindung des Monomers an und startet damit eine Kette, die als „lebende“ Kette bezeichnet wird (2.7). Da die Konzentration sowohl des Starters als auch des Metallkomplexes sehr gering ist, können an das Radikal bis zur zehn Monomereinheiten addiert werden, bevor der Radikal auf den Metallkomplex trifft. Bei der Reaktion mit dem Halogenidkomplex wird an die „lebende“ Kette das Halogen (X) addiert. Damit wird diese Kette vorübergehend aus dem aktiven Verlauf der Reaktion entwendet. Man bezeichnet diese Kette als schlafende Kette (2.8). Bei dieser Addition wird der Metallkomplex erneut reduziert. Er kann ein weiteres

Halogen – Ion aufnehmen und damit wieder oxidiert werden und die „schlafenden“ Ketten so wieder aktivieren (leben lassen).

Aus den Merkmalen der „lebenden“ radikalischen Polymerisation folgt, dass eine verminderte Radikalkonzentration die Abbruchreaktionen zurückzudrängen vermag. Mit abnehmender Radikalkonzentration nimmt die Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen im Quadrat (Gl. 2) und die der Wachstumsreaktion nur linear ab (Gl. 1), so dass sich Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n$  erheblich steigern lässt (Gl. 3).

Da die ATRP eine komplexe Reaktion ist mit einer größeren Anzahl der Komponenten in der Reaktion als bei der klassischen FRP, bestehen mehrere Möglichkeiten die Reaktion beeinflussen zu können. Mit Hilfe der ATRP wurde schon eine breite Palette der Vinylmonomere polymerisiert, wie z.B. Styrol und seine Derivate, verschiedene Acrylate und Methacrylate, sowie Methacrylamide und Acrylonitril. Aufgrund der Einzigartigkeit jedes einzelnen Monomers hat jedes Monomer auch bei absolut identischen Reaktionsbedingungen (T, Initiator, Metallkomplex und Liganden (L)) eine eigene Gleichgewichtskonstante der Polymerisation. Wegen schon oben erwähnter Unterdrückung der Abbruchsreaktionen kann die Gleichgewichtskonstante der ATRP – Reaktion als Verhältnis der beiden Konstanten des Aktivierens und des Deaktivierens dargestellt werden:

$$K_{\text{Reaktion}} = \frac{k_{\text{akt.}}}{k_{\text{deakt.}}} = \frac{[M \bullet][X - Me^{z+1}L_m]}{[M - X][Me^zL_m]} \quad (4)$$

$K_{\text{Reaktion}}$	- Gleichgewichtskonstante
$k_{\text{akt.}}$	- Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung
$k_{\text{deakt.}}$	- Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung
$[M \bullet]$	- Konzentration der „lebenden“ Spezies
$[X - Me^{z+1}L_m]$	- Konzentration des oxidierten Metalkomplexes
$[M - X]$	- Konzentration der „schlafenden“ Spezies
$[Me^zL_m]$	- Konzentration des reduzierten Metalkomplexes

Dennoch darf der Einfluss der anderen Reaktionsteilnehmer nicht unterschätzt werden, da sie eng mit allen anderen Komponenten der Reaktion verbunden

sind. Ist die Gleichgewichtskonstante zu groß, dann kann es zu einer „Blockierung“ des Metallkomplexes führen. Liegt also der Metallkomplex im Überschuss vor, so gehen alle Halogene eine Verbindung mit den Metallkomplexen ein, so dass sie nicht mehr an der Polymerisation teilnehmen können und in Folge davon die Polymerisationsgeschwindigkeit sinkt. Also ist die wichtigste Aufgabe des Katalysators in dieser Art der Reaktion die „Vorgabe“ der Anzahl der wachsenden (lebenden) Ketten. Läuft die Initiierung sehr schnell ab, der Abbruch und der Transfer des Halogens dagegen nur langsam, so ist die Anzahl der „lebenden“ Ketten konstant und proportional zur Konzentration des Initiators.

Bei der ATRP werden meistens Alkyl(Aryl)halogenide oder Carbonsäurehalogenide als Initiatoren verwendet. Um die Molmassenverteilung (MMV) eng zu halten, muss sich das Halogen (X) schnell, selektiv und reversibel zwischen „lebenden“ Ketten und den Metallkomplexen bewegen können. Wird als Halogen Chlor oder Brom eingesetzt, so kann die beste Kontrolle über die MMV erzielt werden. Auf Grund seiner Größe und der damit verbundenen Einschränkung in der Beweglichkeit sowie die große Stereoselektivität, wird Iod nur für bestimmte Monomere und Anwendungen eingesetzt.

Auch der Metallkomplex spielt eine große Rolle in der Reaktion, denn nur dieser regelt die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Aktivierung und Deaktivierung und somit die Austauschdynamik zwischen den „lebenden“ und „schlafenden“ Ketten. Ein effektiver und auf einem Metallkomplex basierender Katalysator sollte bestimmte Kriterien erfüllen:

- das Metall sollte in den entsprechenden Reaktionsbedingungen seine Oxidationsstufe leicht wechseln können.
- das Metall muss dazu fähig sein die Koordinationszahl zu erhöhen um das Halogenatom selektiv zu binden.
- das Metall muss mit dem/den Ligand/en einen sehr stabilen Komplex bilden, damit eine konstante Konzentration (also Löslichkeit) des Metalls bis zum Ende der Polymerisation garantiert ist.
- die durch den Metallkomplex gegebene Dynamik des ATRP – Gleichgewichtes muss individuell auf das jeweilige Monomer oder Monomersystem abgestimmt werden.

In verschiedenen Arbeitsgruppen werden die unterschiedlichsten Kationen als Metalle (Me) verwendet (*Matyjaszewski et al.* <sup>[19]</sup> Me = Cu, Fe; *Sawamoto et al.* <sup>[20]</sup> Me = Ru, Fe; *Percec et al.* <sup>[21]</sup> Me = Cu, RX = Arylsulfonylhalogenid; Fa. Du Pont <sup>[22]</sup> Me = Co, Rh) und dementsprechend auch die Liganden (L) an die Kationen angepasst. So werden z.B. für Kupfer Amine als Liganden verwenden, für Eisen die Phenylphosphine und für Ruthenium beide Liganden. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass die Kinetik der ATRP bei vielen verwendeten Metallkomplexen nicht durch organische Verunreinigungen oder Wasser gestört wird, die Anwesenheit von Lewis-Säuren jedoch das Gleichgewicht und unter anderem auch die Polymerisationsgeschwindigkeit enorm beeinflusst.

Trotz der Nachteile bei der ATRP werden dennoch mit ihrer Hilfe eine Vielzahl von komplizierten Polymerarchitekturen, wie hochverzweigte, Stern-, Kamm- und Pfropfpolymere sowie Di-, Tri- oder Multi-Blockcopolymere dargestellt <sup>[23]</sup>.

### 2.3 Statische Lichtstreuung

#### 2.3.1 Allgemeines

Die Lichtstreuung begleitet uns alltäglich durch das Leben mit blauem Himmel, Morgen- und Abendrot und sorgt für spektakuläre Schauspielereien in der Natur wie Fata Morgana oder Regenbogen. Sie ist ein Produkt der Wechselwirkung des Lichts als elektromagnetischer Welle mit Materie, sei es ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein fester Körper. Aber auch in der Analytik spielt die Lichtstreuung eine große Rolle. Mit Hilfe der Lichtstreuung kann die mittlere Molmasse der gelösten Polymere abgeschätzt, sowie die Spinodale der Mischungslücke in binären Systemen rekonstruiert, die Partikelgröße, ihre Diffusionsfähigkeiten bestimmt werden. Das sind aber nur einige Beispiele der Verwendung der Lichtstreuung in der Analytik.

Tritt das Licht mit Materie in Wechselwirkung, so laufen parallel vier verschiedene Vorgänge ab: Brechung, Beugung, Reflexion, Absorption. Da man mit dem einfachen Auge jeden einzelnen Vorgang nicht unterscheiden kann, werden die ersten drei zusammenfassend als Streuung bezeichnet. Im



Alltag ist dieses Phänomen zum Beispiel dann zu beobachten, wenn ein Sonnenstrahl durch den Raum verläuft und sein Weg nur sichtbar wird wenn die Luft mit Staubpartikeln gefüllt ist. Wenn der Gang des Strahls also in einem trüben Medium sichtbar wird, so spricht man vom *Tyndall-Effekt* <sup>[24]</sup>.

Bei der Streuung unterscheidet man mehrere Arten der Streuung. Wenn man die energetischen Aspekte des Lichts betrachtet, wird wie beim Stoß in der Mechanik zwischen elastischer und unelastischer Streuung unterschieden. Wird das Teilchen die Energie des Lichts teilweise aufnehmen, so ist die Streuung an solchen Teilchen unelastisch. Wird dagegen die Energie des Lichtes komplett bei der Streuung an einem Teilchen erhalten so liegt eine elastische Streuung vor.

Wenn man die Frequenz der Lichtwelle betrachtet, dann sind auch zwei Möglichkeiten der Klassifizierung gegeben. Kommt es bei der Streuung zur Veränderung der Lichtfrequenz so liegt eine inkohärente Streuung vor. Dieses ist meistens bei den sehr beweglichen Teilchen der Fall. Ändert sich die Frequenz des Lichts bei der Streuung nicht, so ist diese Art der Streuung kohärent. Kohärente Streuung ist immer bei den ruhenden Partikeln der Fall, deren Schwerpunkte bezüglich des Beobachters ruhen.

Auch die Größe der Partikel, an dem das Licht gestreut wird, spielt eine Rolle. Hier ist der Verhältnis des Durchmessers  $d$  der Partikel und der Wellenlänge  $\lambda$  des einfallenden Lichtes ein entscheidendes Kriterium bei der Streuung. Da gibt es drei wesentliche Grenzfälle:

1.  $1 < d / \lambda < \infty$ , dann spricht man von der Lichtstreuung durch Beugung
2.  $0 < d / \lambda \ll 1$ , dann geht jede Art der Streuung in die *Rayleigh* – Streuung über (schwingende Dipole).
3.  $d / \lambda \rightarrow 0$  - in diesem Fall verschwindet die Lichtstreuung, da entweder keine Streuzentren vorhanden sind ( $d \rightarrow 0$ , Vakuum naher Zustand oder Vakuum) oder keine elektromagnetische Welle mehr vorliegt ( $\lambda \rightarrow \infty$ , statisches Feld)

Da aber die grundlegenden Ideen der Lichtstreuung in der *Rayleigh*-Streuung zusammengetragen wurden, sind diese auch ein Anhaltspunkt für die Streuungen an den größeren Partikel gewesen.

### 2.3.2 Rayleigh – Streuung

Die Streuung ist ein Ergebnis der Wechselwirkung des Lichtes mit der Ladung der Moleküle und Atome und war einst der Beweis für den Wellencharakter des Lichtes <sup>[25]</sup>. Noch lange bevor die Physiker die Natur des Lichtes untersuchten, wurden in den antiken Zivilisationen, wie Griechenland und Ägypten, einige Gesetzmäßigkeiten der Optik festgestellt (Reflexionsgesetze). Die erste Theorie der Lichtstreuung hat *Lord Rayleigh* entwickelt, noch bevor die Quantentheorie die duale Natur des Lichtes erklären konnte. Seine Betrachtung trug zum ersten Mal mikroskopischen Charakter und nicht wie üblich makroskopischen, denn er analysierte die Moleküle als einzelne Oszillatoren.

Licht besteht aus vielen elektromagnetischen Wellen, die sich im Raum fortpflanzen. Wenn diese elektromagnetische Welle mit der Materie wechselwirkt, kann sie entweder elastisch (ohne Energieverluste) oder inelastisch (mit Energieverlusten) in sämtliche Richtungen gestreut werden. Gestreut wird die Welle, weil ihr elektrisches und magnetisches Feld mit den Feldern der Moleküle wechselwirkt und dadurch vom Weg abgelenkt wird. Die mit der Welle in Kontakt getretenen Moleküle werden polarisiert, indem die Ladung im Molekül leicht verschoben wird. Da bei der Streuung nur das elektrische Feld  $E$  relevant ist <sup>[26]</sup> und dies wiederum eng mit dem Dipolmoment  $m$  des Moleküls verbunden ist, kann die an diesem Dipol gestreute E-Feld wie folgt beschrieben werden:

$$E_s = \frac{1}{c^2 r} \frac{d^2 m}{dt^2} \cos \phi \quad (5)$$

- |                |  |
|----------------|--|
| $c$            | - Lichtgeschwindigkeit   |
| $\phi$         | - Winkel zwischen der Ebene der Polarisation und der des Dipolmomentes (Abb. 1.) |
| $r$            | - Ausbreitung der Welle zum Zeitpunkt $t$  |
| $m = \alpha E$ | - Dipolmoment mit $\alpha$ als Polarisierbarkeit                                 |

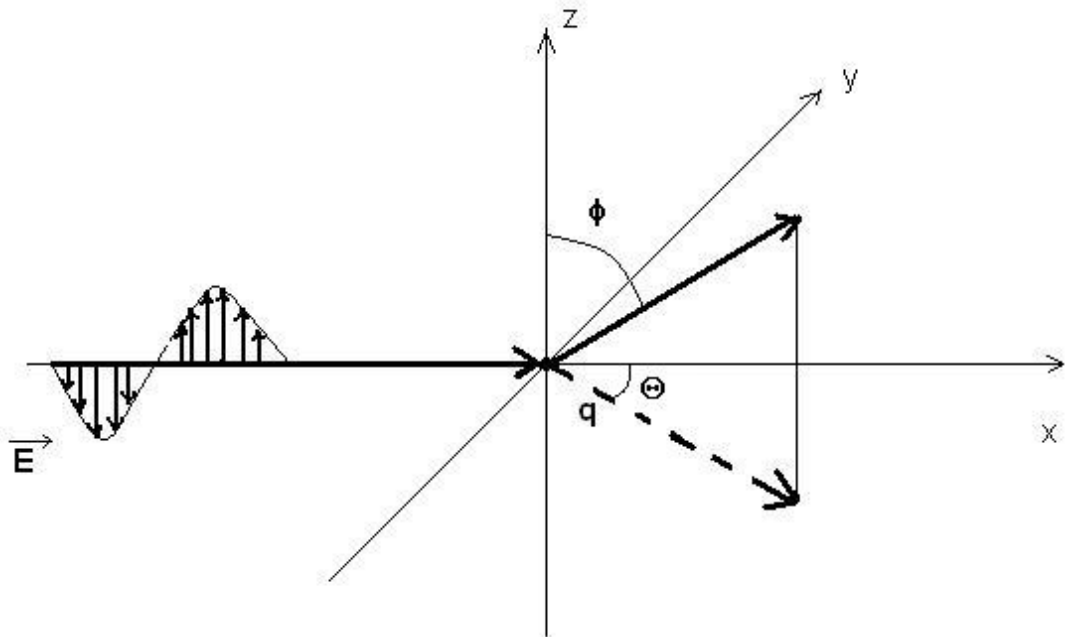


Abb. 1 Streuung einer monochromatischen senkrecht polarisierten Lichtwelle an einem punktförmigen Dipol  $q$  <sup>[26]</sup>

Wie man aus der Abb. 1 sieht, hängt das gestreute E-Feld nicht vom Beobachtungswinkel sondern vom Winkel zwischen der Dipolachse und dem Ausbreitungsvektor der gestreuten Welle ab.

Die Gleichungen (5) wurde abgeleitet unter folgenden Annahmen:

1. Das Partikel  $q$  umgebende Medium verursacht keine Änderungen in der Streuung der elektromagnetischen Welle durch induzierte E- und B-Feld (*Rayleigh-Gans-Näherung*).
2. die Frequenz der Lichtwelle soll viel kleiner sein als die Frequenz der Elektronenschwingung.
3. Das Streuzentrum besteht aus einem einzelnen, isolierten Teilchen (unendlich verdünnte Lösung)
4. Das Partikel  $q$  streut das Licht isotrop als punktförmiges Objekt. Dieses ist dann erfüllt, wenn das Partikeldurchmesser  $d$  viel kleiner als die Wellenlänge  $\lambda$  des einfallendes Lichts ist ( $0 < d / \lambda \ll 1$ ). Dabei ist  $\lambda$  wie folgt definiert:  $\lambda = \lambda_0 / n_0$ , mit  $\lambda_0$  - die Wellenlänge des Primärlichts und  $n_0$  - Brechungsindex des verwendeten Lösemittels.
5. Das Partikel darf nicht das Licht absorbieren, d.h. es liegt eine elastisch kohärente Lichtstreuung vor.

Die Streuung, die in der Gleichung (5) beschrieben wurde nennt man *Rayleigh-Streuung*.

Allerdings kann das E-Feld nicht gemessen werden, sodass eine andere, messbare Größe erforderlich ist, die dem E-Feld proportional ist, um die Messungen zu ermöglichen. Solch eine Größe ist die Lichtintensität, die dem mittleren Quadrat der Amplitude des E-Feldes proportional ist:

$$I_s = \frac{c}{4\pi} \langle E_s^2 \rangle, \quad (6)$$

oder

$$I_0 = \frac{c}{4\pi} \langle E^2 \rangle, \quad (7)$$

wo

$I_s$	Intensitäten des gestreuten
$I_0$	Intensität des primären Lichts.

Wenn man die Gleichungen (5) entsprechend in die Gleichungen (6) einsetzt, und die  $E$  als zeitlich veränderbare Größe darstellt:

$$E = E_0 \cos\left(\frac{2\pi r}{\lambda} - \omega t\right) \quad (8)$$

$\lambda$	- Wellenlänge und
$\omega$	- Kreisfrequenz des Lichts
$E_0$	- Amplitude des E-Feldes

unter Berücksichtigung, dass gemittelt über die Zeit:

$$\langle \cos^2(\omega t - \varphi_j) \rangle = \frac{1}{2} \quad (9)$$

folgt für die gestreute und primäre Lichtintensität:

$$I_s = K \frac{\alpha^2 E_0^2 \omega^4}{2c^4 r^2} \cos^2 \phi \quad (10)$$

$$I_0 = K \langle E^2 \rangle = \frac{1}{2} K E_0^2 \quad (11)$$

wobei

$$K = c/4\pi \quad (12)$$

Wenn man aber die relative Intensität betrachtet kann man das Verhältnis der beiden Intensitäten schreiben:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{\alpha^2 \omega^4}{c^4 r^2} \cos^2 \phi \quad (13)$$

Alle oben eingeführten Gleichungen gelten für das monochromatische linear polarisierte Licht. Die Erzeugung solcher Lichtwellen ist aufwendig und erfordert den Einbau spezieller Monochromatoren in die Apparatur. Viel einfacher und bequemer ist die Arbeit mit nicht polarisiertem Licht. Damit alle Gleichungen auf nicht polarisierte Wellen übertragen werden können, wird das nicht polarisierte Licht als Kombination zweier zu einander senkrecht stehender Wellen (Abb. 2) dargestellt, wobei  $I_{s1}$ ,  $I_{s2}$  und  $I_{01}$ ,  $I_{02}$  entsprechend für gestreute und primäre Intensitäten des Lichts stehen.

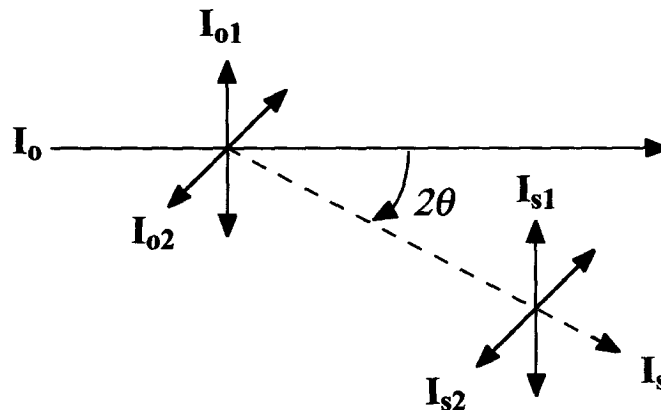


Abb. 2 Die Lichtstreuung eines unpolarisierten Lichtes in der Betrachtungsebene<sup>[26]</sup>

Dadurch geht die Gleichung (14) in die:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{\alpha^2 \omega^4}{2c^4 r^2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (14)$$

über. Unter der Berücksichtigung der Tatsache, dass  $\omega = 2\pi\nu$  und  $c = \lambda\nu$  folgt:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (15)$$

Wobei

- $\lambda$  - die Wellenlänge
- $\nu$  - die Frequenz der Welle.

Aus dieser Gleichung wird deutlich, wie das Intensitätsverhältnis von der Wellenlänge und von dem Weg abhängt, den die Welle durch das streuende Medium zurücklegt. So kann man recht einfach den roten Himmel bei Sonnenauf- und Sonnenuntergängen, sowie den blauen Himmel am Tage erklären: Da die Wellen mit kurzer Wellenlänge (blau und violett) stärker gestreut werden, sieht der Himmel am Tag blau aus. Da das Sonnenlicht in der Atmosphäre beim Sonnenuntergang oder beim Sonnenaufgang eine viel längere Strecke zurücklägt, wird nicht nur der blaue Anteil des Lichtes komplett zu Seiten gestreut, sondern auch der gelbe Anteil des Lichtes gestreut wird. Deswegen ist nur der rot-orange Anteil zu sehen und als Folge erscheint der Himmel rot.

Die Gleichung (16) gilt jedoch nur für die Streuung des Lichtes an einem Teilchen. Um mehrere Teilchen ( $N$ ) in einem bestimmten Volumen ( $V$ ) zu betrachten, wurde das so genannte *Rayleigh*-Verhältnis  $R(\theta)$  eingeführt. Dabei wurden geometrisch-räumliche Variablen in einem Teil der Gleichung zusammengefasst und die Wellen- und Teilcheneigenschaften im anderen:

$$R(\theta) = \frac{(I_s / I_0)(r^2)}{V(1 + \cos^2 2\theta)} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \left( \frac{N}{V} \right) \quad (16)$$

Diese Gleichung wurde von Lord *Rayleigh* im Jahre 1871 für Gase eingeführt, da sich dort die Dipole oder einzelne Moleküle weit von einander entfernt befinden. Deswegen kann die Streuung an mehreren Molekülen einfach als Summe der einzelnen gestreuten Wellen gebildet werden.

### 2.3.3 Lichtstreuung und die Struktur der Polymere

Je nach der Art der Strahlung kann man aus der Streuung von der Partikelgröße (Lichtstreuung) bis hin zur Zusammensetzung und Atomanordnung (Röntgen- und Neutronenstreuung) einzelner Moleküle, eine Vielzahl verschiedener Information erhalten. Bei den Polymeren spielt die Atomanordnung selten eine wichtige Rolle, viel mehr ist die Molmasse des Polymers von größter Bedeutung. Deswegen ist die Lichtstreuung die gängige Methode zur Untersuchungen der gequollenen und gelösten Polymere.

Die Gleichung (16) kann für die Bestimmung der Teilchenanzahl im Volumen verwendet werden, wenn alle anderen Variablen bekannt sind. Wird nicht ein Gas, sondern eine kondensierte Phase betrachtet, wie Flüssigkeit oder Feststoff, dann muss man beachten, dass sich die gestreuten Wellen überlagern könnten. Dann gilt die Gleichung (16) in ihrer Form nicht mehr für diese konzentrierten Phasen. Die Überlagerungen oder Interferenz von Wellen können positiv sein solange sie gleichphasig verlaufen (Verstärkung), wirken sich aber negativ aus, wenn sie phasenverschoben sind. Im Feststoff ist die molekulare Bewegung kaum vorhanden. Alle Dipole schwingen dann mit gleicher Frequenz, die von der Welle übertragen wurde und erzeugen so kohärente elastische Streuung. Diese verschwindet bei hinreichend großem Volumen vollständig<sup>[27]</sup>.

In der Flüssigkeit ist immer *Brownsche* Molekularbewegung vorhanden, die wegen des *Doppler*-Effekts zu einer inkohärenten elastischen Streuung führt. Da die Energie der Welle zum Teil entweder in der Bewegung absorbiert (das Molekül bewegt sich weg vom Beobachter) oder aus der Bewegung aufgenommen (das Molekül bewegt sich auf den Beobachter zu) wird, ist die Frequenz der gestreuten Welle entsprechend kleiner oder größer als die der Ausgangswelle. So „erzeugt“ eine Welle mit einer Frequenz mehrere Wellen mit unterschiedlichen Frequenzen. Um alle diese Vorgänge zu beschreiben und zu berücksichtigen, wurde von *Albert Einstein* ein Model entwickelt. Dieses Model erlaubte die Anwendung der Lichtstreuungstheorie für kohärente elastische Streuung auf Systeme mit inkohärenter Streuung unter Berücksichtigung der Molekularbewegung. Dieses Model heißt frequenzgemittelte Lichtstreuung (FGLS) und beruht darauf, dass das ganze Volumen auf kleine Teilvolumina unterteilt wird, so dass jedes dieser Volumina als einzelner ruhender Dipol betrachtet werden kann. Dafür müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

$$\begin{aligned} N &\gg 1, \\ V_t &\ll \lambda^3 \end{aligned} \tag{17}$$

wobei

- $N$  - Teilchenanzahl im Teilvolumen
- $V_t$  - Teilvolumen

$\lambda$  - Wellenlänge des Lichts.

Für diese ruhenden Dipole gilt die frühere Theorie der *Rayleigh*-Streuung mit leichter Korrektur ( $\frac{N}{V} \approx \frac{1}{V_t}$ ) für die Intensität der gestreuten Welle:

$$I_s = \frac{V}{V_t} \frac{I_0 8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (18)$$

In dieser Gleichung muss man beachten, dass die Polarisierbarkeit  $\alpha$  keine Konstante mehr ist. Die Schlussfolgerung aus dieser Feststellung ist, dass die Flüssigkeiten nur auf Grund der *Brownschen* Bewegung streuen.

Wenn man eine Lösung der Polymere betrachtet, so muss man von einem Zwei-Komponenten-System ausgehen und sowohl die Bewegung der Moleküle des Lösungsmittels als auch die Bewegung der Polymere einbeziehen. Bei diesen Verhältnissen muss auch die Polarisierbarkeit  $\alpha$  als ein Mittelwert  $\bar{\alpha}$  mit einer Fluktuation  $\delta\alpha$  betrachtet werden:

$$\alpha = \bar{\alpha} + \delta\alpha \quad (19)$$

Dabei ist  $\bar{\alpha}$  für jedes Teilvolumen gleich. Man setzt aber auch voraus, dass die Wahrscheinlichkeit der positiven und negativen Abweichungen gleich groß ist. Da die Fluktuation der Polarisierbarkeit von der Temperatur, vom Druck und von der Konzentration abhängig ist, führt man eine neue Größe für die Streuintensität  $I_s^{Exzeß}$  ein:

$$I_s^{Exzeß} = I_{s,Lösung} - I_{s,Lösungsmittel} \quad (20)$$

Dabei hat man folgende Überlegung angestellt: Die Fluktuationen in der Polarisierbarkeit, die durch die Temperatur- und Druckschwankungen entstehen, sind in der Lösung sowie in einem reinem Lösungsmittel die gleichen. Deswegen bildet man die Differenz der beiden und kann so den Fluktuationsteil ermitteln, der von den Konzentrationsschwankungen hervorgerufen wird. Dabei werden auch eigene Konzentrationsschwankungen



des Lösungsmittels eliminiert, wobei nur die Schwankungen in der Konzentration erhalten bleiben, die durch das aufgelöste Polymer entstehen. Berücksichtigt man alle diesen Annahmen, wird die Gleichung (15) wie folgt formuliert:

$$\frac{I_S^{Exze\beta}}{I_0} = \frac{V}{V_t} \frac{8\pi^4 (\partial\alpha / \partial c_2)_{p,T}^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 2\theta) \langle (\partial c_2)^2 \rangle \quad (21)$$

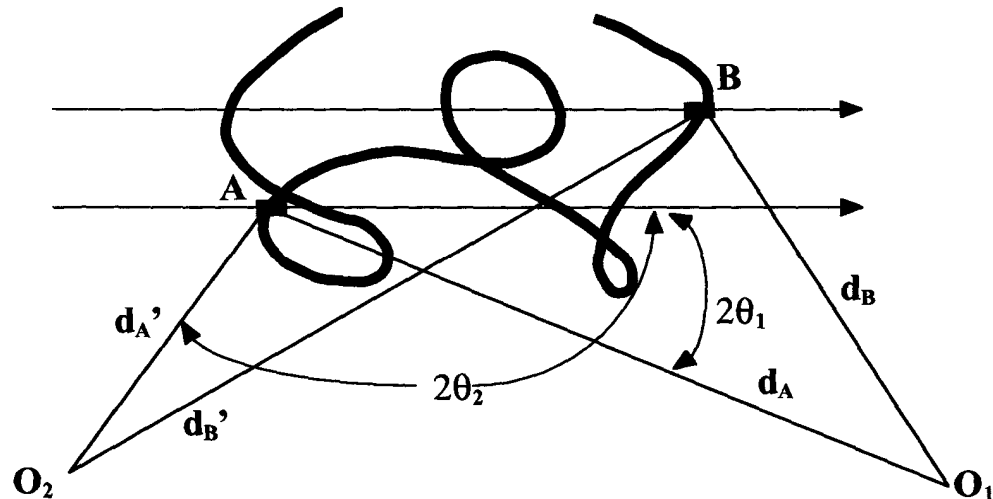
Das bedeutet, dass auch das *Rayleigh*-Verhältnis eine Differenz zwischen der *Rayleigh*-Streuung für die Lösung und der für das reine Lösungsmittel ist:

$$R^{Exze\beta}(\theta) = R^{Lösung}(\theta) - R^{Lösungsmittel}(\theta) \quad (22)$$

Dabei ändert sich die einfache Streuintensität des Lichts in die exzessive Streuintensität:

$$R^{Exze\beta}(\theta) = \frac{r^2 (I_S^{Exze\beta} / I_0)}{V(1 + \cos^2 2\theta)} \quad (23)$$

Wie oben bereits beschrieben gelten auch diese Gleichungen für kleinere Streupartikel. Wenn man aber ein Makromolekül betrachtet, stellt man fest, dass ein einziges Molekül an vielen Stellen selbst streuen wird (Abb. 3). Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit stärkerer Interferenzen der gestreuten Wellen, die durch eine intramolekulare Interferenz verstärkt werden.

Abb. 3 Streuung an Makromolekülen <sup>[26]</sup>

Um diese Phänomene zu berücksichtigen, führte man den so genannten Streufaktor  $P(\theta)$  ein, das Verhältnis der Streuung mit und ohne der intramolekularen Interferenz:

$$P(\theta) = \frac{\text{Streuintensität des Teilchens mit der intramolekularen Interferenz}}{\text{Streuintensität des gleichen Teilchens ohne der intramolekularen Interferenz}} \quad (24)$$

Wenn die Moleküle kleiner als die Wellenlänge sind, so wird  $P(\theta)$  kleiner. Bei den Molekülen, deren Dimensionen größer als die Wellenlänge sind, steigt der Wert des Streufaktors  $P(\theta)$ . Also spielen die Dimensionen der Moleküle eine bedeutende Rolle bei der Streuung. Daher können durch die Streuexperimente diese Dimensionen sichtbar gemacht werden. Aber nicht nur die Dimensionen der Moleküle spielen eine bedeutende Rolle bei der Streuung, sondern auch die Form der Moleküle. Die meisten Makromoleküle sind keine symmetrischen Systeme, die schließlich durch das Lösungsmittel ihre Form noch stärker verändern (quellen). Um den Einfluss der Form der Makromoleküle auf die Streuung zu berücksichtigen, wurde ein Form- bzw. Strukturfaktor eingeführt. Dieser Faktor enthält sowohl geometrische Parameter ( $r$  – der Abstand) als auch physikalische ( $\rho$  – die Dichte).

Der Formfaktor steht mit dem gestreuten E-Feld in der folgenden Beziehung:

$$E_s = F e^{-ikD} \quad (25)$$

wo

$D$  - Abstand zwischen Detektor und streuender Partikel (Abb. 4)

$k$  - ist  $2\pi / \lambda$

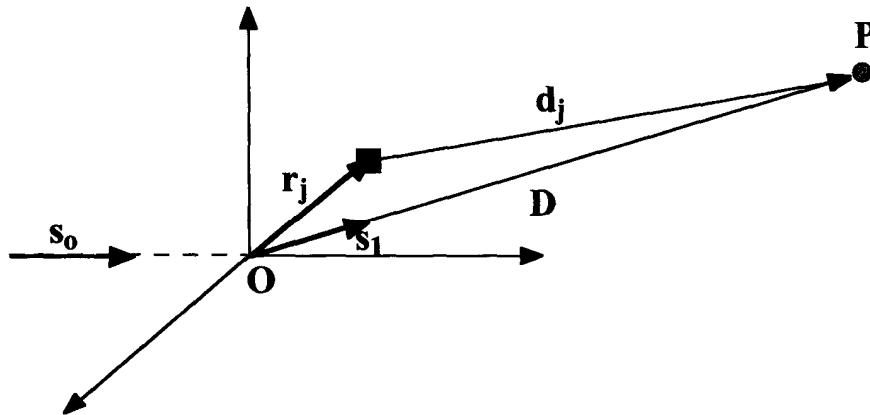


Abb. 4 Streuung an mehreren Punkten im Partikel <sup>[26]</sup>

Um die Rechnungen zu vereinfachen, führt man eine andere Größe ein, den Wellenvektor  $q$ , der vom Beobachtungswinkel  $\theta$  und von der Wellenlänge abhängig ist:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(2\theta / 2) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (26)$$

Aus diesem Grund wird auch Rayleigh-Verhältnis mit  $R(q)$  vermerkt und entsprechend in Abhängigkeit vom Wellenvektor ausgerechnet.

Um die Gleichung mit den messbaren und somit leicht zugänglichen Größen weiter zu modifizieren, ersetzt man mit Hilfe der *Clausius-Mosotti* Gleichung die Polarisierbarkeit mit der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$ .

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi \alpha \left( \frac{N}{V} \right) \quad (27)$$

Die Dielektrizitätskonstante ist durch *Maxwellsche* Beziehung mit dem Brechungsindex verbunden:

$$\varepsilon = n^2 \quad (28)$$

Wenn man die Gleichungen (26-28) berücksichtigt und den Formfaktor einbringt dann geht das *Rayleigh*-Verhältnis in die folgende Form über:

$$R^{Exzeß}(q) = F(q)R(0) = KV \langle \eta^2 \rangle F(q) \quad (29)$$

wobei

$K$	- eine Konstante: $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4}$
$V$	- Volumen
$F(q)$	- Formfaktor als Funktion des Wellenvektors
$\langle \eta^2 \rangle$	- die mittlere Fluktuation des Brechungsindex
$R(0)$	- <i>Rayleigh</i> -Verhältnis ohne Berücksichtigung der Form der Partikel

Die mittlere Fluktuation des Brechungsindexes  $\langle \eta^2 \rangle$  ist eine für das jeweilige Polymer oder Makromolekül charakteristische Größe. Ihre Definition ist in der Abb. 5 gegeben und ist ein Quadrat des Mittelwerts von allen Fluktuationen im Brechungsindex in der Materie:

$$\langle \eta^2 \rangle = \overline{(\bar{n} - n_i)^2} \quad (30)$$

Eine weitere charakteristische Größe für das gelöste Netzwerk ist die Korrelationslänge  $\xi$ , die als der Abstand zwischen starken Fluktuationen im Brechungsindex definiert (Abb. 5) ist.

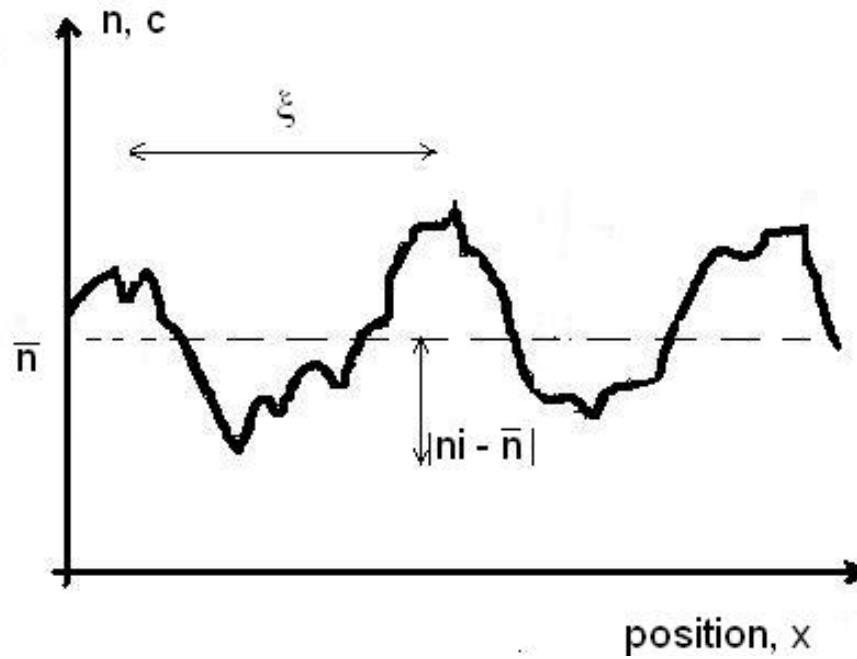


Abb. 5 Fluktuationen im Brechungsindex und die Korrelationslänge.

Mit Berücksichtigung des allgemeinen Formfaktors erhält man für eine Lösung mit hoher Polymerkonzentration für das exzessive Rayleigh-Verhältnis folgende allgemeine Form:

$$R^{Exze\beta}(q) = KV \langle \eta^2 \rangle \int \gamma(r) \exp[i(qr)] d^3r \quad (31)$$

mit

$\gamma(r)$  - Korrelationsfunktion

Für die inhomogene Systeme oder Lösungen der Polymere sind *Debye* und *Bueche* [5, 28, 29] auf diese Form des exzessiven *Rayleigh*-Verhältnisses gekommen:

$$R^{Exze\beta}(q) = 4\pi KV \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (32)$$

Die in dieser Gleichung verwendete Korrelationsfunktion  $\gamma(r)$  beschreibt die Fluktuationen des Brechungsindex im Raum und ist folgendermaßen auszudrücken:

$$\gamma(r_{ij}) = \frac{\langle \eta_i \eta_j \rangle}{\langle \eta^2 \rangle} \quad (33)$$

Dabei stehen die Indizes in dieser Gleichung für verschiedene Positionen, die um die Strecke  $r$  von einander entfernt sind. Daraus wird deutlich, dass die Korrelationsfunktion bei sehr kleinem Radius ( $r \rightarrow 0$ ) gegen 1 strebt. Die Streuung wäre dann sehr groß, wie in der festen oder sehr konzentrierten Phase. Wird dagegen  $r$  immer größer, strebt die Korrelationsfunktion gegen 0 und die Streuung verhält sich wie in stark verdünnter Lösung. Für die meisten realen Polymerlösungen wurde die folgende Korrelationsfunktion gefunden:

$$\gamma(r) = \exp\left(\frac{-r}{\xi}\right) \quad (34)$$

Wenn man diese Gleichung (36) in die von *Debye* und *Bueche* gefundene Gleichung für die *Rayleigh*-Verhältnis (34) einsetzt, bekommt man die so genannte *Debye-Bueche* Gleichung:

$$R^{Exze\beta}(q) = \frac{8\pi K \xi^3 \langle \eta^2 \rangle}{(1 + q^2 \xi^2)^2} \quad (35)$$

Wenn man aus der Debye-Bueche Gleichung (40) den Term  $\sqrt{R^{Exze\beta}(q)}$  gegen  $q^2$  aufträgt, kann die Korrelationslänge sowie die mittlere Fluktuation des Brechungsindex wie folgt ermittelt werden:

$$\xi = \sqrt{\frac{m}{b}} \quad (36)$$

$$\langle \eta^2 \rangle = \frac{1}{K \sqrt{m^3 b}} \quad (37)$$

Wobei

- |     |                                |
|-----|--------------------------------|
| $m$ | - Steigung                     |
| $b$ | - y-Achsenabschnitt der Gerade |

Die *Debye-Bueche* Methode ist nicht die einzige, mit der man  $\xi$  und  $\langle \eta^2 \rangle$  bestimmen kann, da der Formfaktor keine konstante Größe ist. Je nachdem wie unterschiedlich die Eigenschaften der Polymerlösungen und vor allem des Polymers sind, werden andere Terme für diesen Faktor verwendet [30-40]. Entsprechend werden daraus auch andere Werte für die oben erwähnten charakteristischen Größen resultieren. Bei Debye und Bueche waren die meisten Experimente auf die Polystyrol-derivate beschränkt.

## 2.4 Konfokale Fluoreszenzmikroskopie

### 2.4.1 Konfokale Mikroskopie

Eine weitere Analysenmethode zur Untersuchung von Polymeren ist die konfokale Mikroskopie. Die Funktionsprinzipien dieser Mikroskopie beruhen auf der gewöhnlichen Lichtmikroskopie.

Schon in der Antike haben die Römer das Vergrößerungsvermögen von mit Wasser gefüllten Glasschalen entdeckt und zur näheren Betrachtung kleiner Objekte verwendet. Aber erst im 16. Jahrhundert wurden die ersten Linsen aus reinem Glas hergestellt, die eine deutliche Vergrößerung ermöglichten. Im Jahre 1609 wurde von *Galileo Galilei* das erste Mikroskop vorgestellt. In seiner 300-jährigen Geschichte hat das Mikroskop eine beeindruckende Verwandlung erlebt. Sonne als primäre Lichtquelle wurde zuerst durch eine Lampe und schließlich durch einen Laser ersetzt, damit man unabhängig von der Helligkeit des Tageslichts und der Tageszeit die zu untersuchenden Gegenstände betrachten kann. Schematisch kann das Lichtmikroskop wie folgt dargestellt werden (Abb. 6):

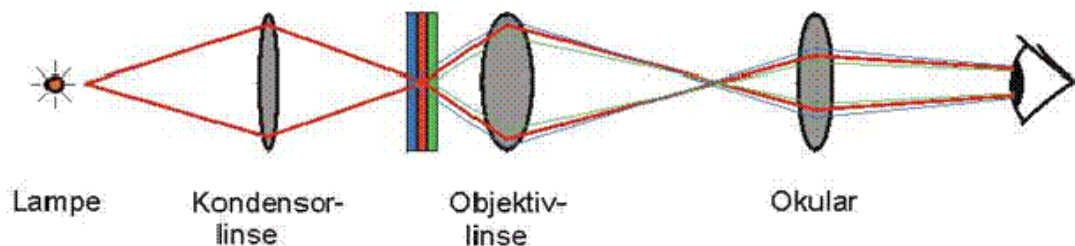


Abb. 6 Schematische Darstellung eines Lichtmikroskops<sup>[41]</sup>

Das Licht wird durch die Kondensorlinse auf das Objekt fokussiert, wobei das vom Objekt ausgehende Licht durch die Objektivlinse in der Zwischenbildebene fokussiert wird. Dabei erreicht das Auge nicht nur Licht aus der Brennebene des Objektivs (hier rot dargestellt) sondern auch unfokussiertes Licht aus Bereichen außerhalb der Brennebene (hier blau und grün dargestellt). Durch die Überlagerung von fokussiertem und unfokussiertem Licht ist die räumliche Auflösung des konventionellen Mikroskops eingeschränkt.

Um diese Einschränkung zu minimieren, hatte ein Absolvent der Harvard University, *Marvin Minsky* <sup>[42]</sup> die Idee, die Fokusebenen der Linsen vor und hinter dem Objekt auf einander abzustimmen. So entstand 1957 das konfokale (mit einander gleich im Fokus) Mikroskop, dessen Prinzip in Abb. 7 dargestellt ist.

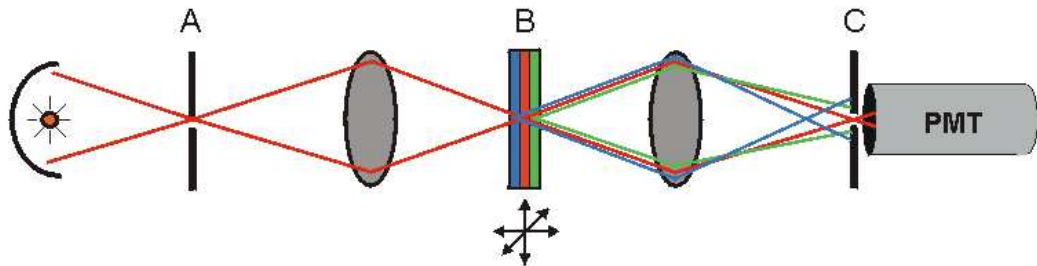


Abb. 7 Konfokales Mikroskop: Schematisch <sup>[41]</sup>

Die Kondensorlinse wird durch eine Linse ersetzt, die mit der Objektivlinse identisch ist. Die Ausleuchtung des Objekts wird durch eine Lochblende (A) beschränkt, damit auf dem Objekt das ganze Licht ohne Verluste auf einen Punkt fokussiert wird. Eine zweite Lochblende (C) beschränkt das Sichtfeld auf einen Punkt. Der Durchmesser der Blenden wird so klein gewählt, dass das Licht, das nicht aus der Brennebene stammt, nicht durch die Blende C hindurch kann (hier: grüne und blaue Strahlen). In den Photomultiplier (PMT) gelangt deshalb nur Licht aus der Brennebene des Objekts.

Da das konfokale Mikroskop nur einen Punkt vom Bild darstellt, der allerdings genau ein Punkt aus der Brennebene des Objektivs ist, muss das Objekt Punkt für Punkt gerastert (gescannt) werden. Bei den meisten modernen Konfokalmikroskopen wird nicht das Objekt bewegt, sondern ein Laserstrahl (intensiver und monochromatischer als eine herkömmliche Lampe) wird Punkt für Punkt mit Hilfe der beweglichen Spiegel über das Objekt geführt, wobei das Bild durch digitale Verarbeitung im Rechner entsteht: Laserscanning Konfokalmikroskop (LSCM) <sup>[43]</sup>. Der Bildaufbau kann aber auch optisch (ohne Rechner) mit Hilfe einer *Nipkow-Scheibe* <sup>[44]</sup> erreicht werden. Der Laser hat zudem gegenüber dem Sonnenlicht oder Lampenlicht den Vorteil, dass er durch seine größere Intensität tiefer in die Materie vordringen kann, wodurch der Einblick in tiefer liegende Schichten des Untersuchungsobjekts erreicht wird.



Dennoch bleibt die Einblicktiefe begrenzt, da jede Schicht der Materie reflektiert, das Licht gestreut wird und dabei das ankommende Licht abschwächt. So wird der Kontrast zwischen verschiedenen Teilchen (Bestandteilen) der Materie immer geringer. Damit man aber diesen Kontrast nicht verliert, oder gar verstärkt, macht man sich den Effekt der Fluoreszenz zu nutze. Dabei wird die eigene Fluoreszenzfähigkeit der Moleküle ausgenutzt bzw. werden die entsprechenden Moleküle (durch direkte Anbindung, oder durch Absorption) oder Teile der Materie mit den Stoffen gekoppelt, die die Fähigkeit zur Fluoreszenz besitzen. Deswegen hat man im Mikroskop einen Filterwürfel zur Aufspaltung der Signale angebaut, sodass reflektiertes Licht getrennt vom Fluoreszenzlicht detektiert werden kann: konfokale Fluoreszenzmikroskopie<sup>[45]</sup>.

### 2.4.2 Grundlagen der Fluoreszenz

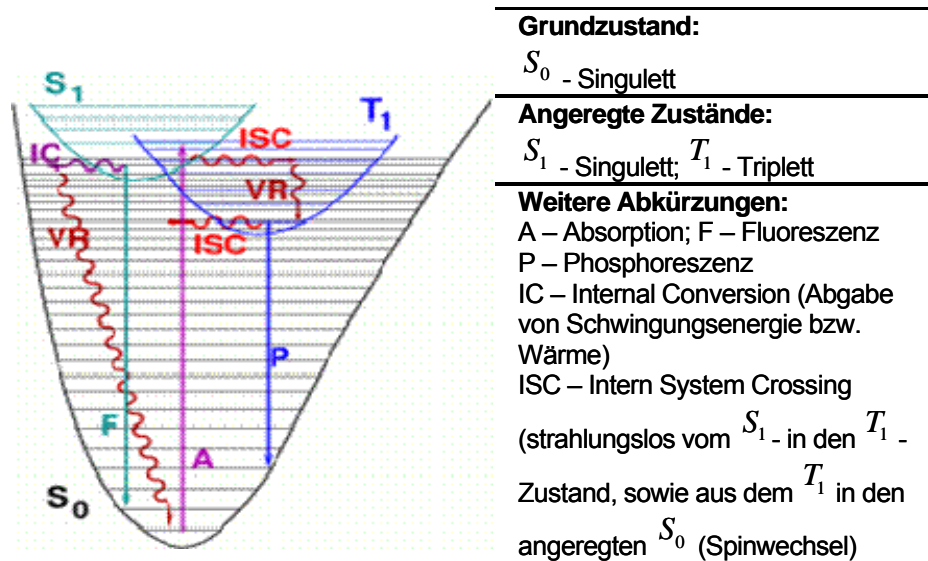
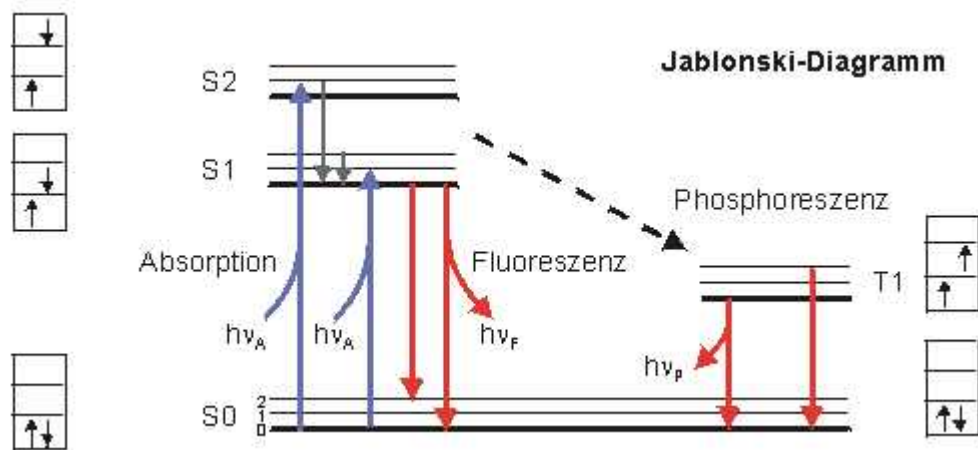
Im vorangehenden Kapitel wurde der Begriff der Fluoreszenz eingeführt. Für ein besseres Verständnis des Phänomens Fluoreszenz, taucht man in die Welt der leuchtenden Stoffe ein, in der die Fluoreszenz ihren Ursprung hat. Das leuchtende Mineral Fluorit war der Namensgeber (von Sir *Gabriel Stokes*, 1852) <sup>[46]</sup> für diesen natürlichen Vorgang, bei dem auch der Stoff Fluor vorkommt.

Das Phänomen selbst ist eine Folge der Wechselwirkung von Materie mit dem Licht und ist nur ein Teil von vielen Effekten, die das Fluoreszieren auslösen können. Im Allgemeinen wird die Fluoreszenz unter dem Oberbegriff der Lumineszenz (Licht ausstrahlend) zusammengefasst. Die Lumineszenz betrifft alle Vorgänge, bei denen die Lichtaussendung nicht auf thermischer Anregung beruht. Je nach Herkunft der Anregungsenergie unterscheidet man verschiedene Arten der Lumineszenz (Tab. 1):

Tab. 1            Arten der Lumineszenz

Anregungsenergie	Art der Lumineszenz
Sichtbares Licht / UV-Strahlung	Fotolumineszenz
Röntgen-/Gammastrahlung	Röntgenlumineszenz
Elektronen	Kathodenlumineszenz
Radioaktive Strahlung	Radiolumiszenz
Chemische Prozesse	Chemolumineszenz (z.B. Leuchtkäfer, Glühwürmchen)
Elektrische Prozesse	Elektrolumineszenz
Mechanische Prozesse (z.B. beim Zerschlagen von Kristallen)	Tribolumineszenz
Erhöhung der Temperatur im Stoff (nicht von außen)	Thermolumineszenz

Sowohl die Fluoreszenz als auch die Phosphoreszenz gehören zur Fotolumineszenz, wobei der Unterschied zwischen den beiden Arten Lumineszenz in den Elektronenübergängen liegt. Diese Phänomene kann man anhand des Jablonski – Diagramms (Abb. 8. a-b) beschreiben.


Abb. 8 a Jablonski– Diagramm: Darstellung in Form von Potenzialkurven<sup>[47]</sup>

Abb. 8 b Jablonski– Diagramm: Schematische Darstellung<sup>[41]</sup>

Beim Belichten eines Fluorochroms mit monochromatischem Licht wird durch eine Lichtwelle (in Abb. 8 b) genug Energie ( $h\nu_A$ ) an ein Elektron eines Atoms des Fluorochroms übertragen, sodass es seinen nicht angeregten Singulett – Schwingungsgrundzustand ( $S_0$ ) verlässt und sich auf ein höheres Niveau ( $S_1$  oder  $S_2$ ) begibt. Dabei ist die Energie so hoch, dass sich das Elektron in einem angeregten Schwingungszustand auf dem Niveau  $S_1$ , bzw.  $S_2$  befindet. Diese überschüssige Energie wird an die Nachbaratome strahlungslos (z. B. durch Zusammenstöße) abgegeben, die die Atome in Schwingung oder Rotation versetzt, wodurch es den Grundschnwingungszustand (Zustand der kleinsten möglichen Energie auf dem entsprechenden Niveau) des  $S_1$  – Niveau erreicht.

Allerdings bleibt dieser Zustand energetisch ungünstig, weshalb das Elektron unter Abgabe der restlichen Energie ( $h\nu_F$ ) in Form von Fluoreszenz zum ursprünglichen Grundzustand  $S_0$  zurückkehrt. Aufgrund der Energieverluste verschiebt sich die Wellenlänge des emittierten Lichts zu einer längeren Wellenlänge hin (Stokes - Shift), auch Rotverschiebung genannt. Mathematisch kann dieser Energieverlust wie folgt formuliert werden:

$$\Delta E = hc \left( \frac{1}{\lambda_A} - \frac{1}{\lambda_F} \right) \quad (38)$$

Darin

- $\lambda_A$  - Wellenlänge des absorbierten Lichts,
- $\lambda_F$  - Wellenlänge des emittierten Lichts
- $h$  - *Plancksches Wirkungsquantum*

Die Rotverschiebung tritt in der Regel dann auf, wenn das Photon auf ein im energetisch nicht angeregten Zustand befindendes Molekül trifft. Ein Stoff besteht aus vielen Molekülen, die nicht immer den gleichen energetischen Zustand besitzen. Falls das Photon auf eine bereits in angeregten Zustand befindendes Molekül trifft, dann kann dieses Molekül dem Photon auch seine überschüssige Energie weitergeben. So entsteht ein Photon mit höherer Energie, als das ursprüngliche. Bei der Emission führt dieses zu einer Blauverschiebung (zu den kürzeren Wellenlängen) und wird als Anti – Stokes – Shift bezeichnet. Die Verschiebung nach Stokes wird auch angewendet, um Fluoreszenz zu detektieren und entsprechend die Elektronenübergänge zu untersuchen.

Bei der Fluoreszenz wird zwischen Primär- (Autofluoreszenz), Sekundär- und Immunfluoreszenz unterschieden. Bei der Primärfluoreszenz sind es die Stoffe selbst, die zu fluoreszieren vermögen (z.B. Chlorophyll). Bei der Sekundärfluoreszenz werden nicht selbst fluoreszierende Objekte mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert (Fluorochromierung). Da die Fluoreszenz erst durch die Präparation mit dem Fluoreszenzfarbstoff erzeugt wird, spricht man auch von induzierter Fluoreszenz. Bei der Immunfluoreszenz wird ein Fluoreszenzfarbstoff mit einem Antikörper gekoppelt. Diese Antikörper können sehr spezifisch für bestimmte biologische Strukturen generiert werden. Die

Bindung des Fluorochroms wird dann durch den Antikörper vermittelt. Derartige Fluorochromierungen sind zwar extrem selektiv, jedoch nicht so intensiv wie bei der herkömmlichen Sekundärfluoreszenz.

### **Phosphoreszenz** <sup>[51, 49]</sup>

Der Namensgeber dieses Phänomens war Phosphor, das Element, bei dem die Phosphoreszenz erstmalig beobachtet wurde. Der Unterschied zwischen der Phosphoreszenz und der Fluoreszenz besteht darin, dass bei der Phosphoreszenz ein Übergang zum Triplett-Zustand erfolgt. Der angeregte Triplett-Zustand ist bei schweren Atomen energetisch niedriger als der angeregte Singulett-Zustand (die Überschneidung der Niveaus). Dieser Übergang ist zwar nicht mit der Quantentheorie vereinbar (Auswahlregel von *Laport*), aber aufgrund der starken Spin-Bahn-Wechselwirkungen zwingt das Atom sein Elektron beim Auflösen des Elektronpaares den Spin zu wechseln, um die Energie zum Teil aufzubrengen. So entsteht eine Kombination zweier ungepaarter Elektronen mit gleichem Spin (nachgewiesene magnetische Eigenschaften) – der Triplett-Zustand (Abb.8). Die Auflösung dieses Zustandes beim Übergang in den Grundzustand ist energetisch sehr aufwendig, da nicht nur das Niveau, sondern auch der Spin gewechselt werden muss, um wieder ein Elektronenpaar aufzubauen. Aus diesem Grund erfolgt die Strahlung im Vergleich zur Fluoreszenz sehr langsam (etwa  $10^{-8}$  s) <sup>[48, 49]</sup> und kann bis zu einigen Stunden dauern, ohne dass der Stoff zusätzlich belichtet wird. Die Fluoreszenz dagegen ist nur so lange sichtbar wie der Stoff der Belichtung ausgesetzt wird.

### **2.4.3 Anwendung der Fluoreszenz**

Fluoreszenz findet breite Anwendung in der analytischen Chemie, sowie in Biologie und Medizin. Während in der Chemie das Interesse an der Fluoreszenz eher mikromolekularer Natur ist (Transporte und Energietransfer zwischen Molekülen/Atomen, atomare und molekulare Charakteristik eines Stoffes), konzentriert sich das Interesse in Biologie und Medizin eher auf die Analyse des Zellaufbaus sowie verschiedener Vorgänge in den Zellen oder Organellen.

Eine sehr verbreitete und die erste Methode, bei der die Fluoreszenz zu analytischen Zwecken angewendet wurde, ist die **UV-VIS – Spektroskopie** <sup>[52]</sup>. Durch UV-Wellen werden elektronische Übergänge angeregt, d.h. die eingestrahlte Energie reicht aus, um Elektronen aus einem besetzten in ein unbesetztes Orbital anzuheben; sehr oft sind dies die HOMO – LUMO - Übergänge. Da die meisten UV-Spektrometer im Wellenlängenbereiche zwischen 190 nm und 700 nm arbeiten, werden üblicherweise Elektronen aus n- oder  $\pi$ -Orbitalen angeregt (Abb. 9):

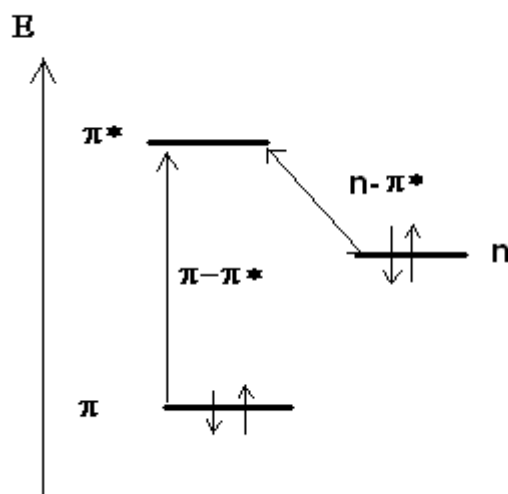


Abb. 9 Elektronenübergänge bei der UV-Spektroskopie

Gemessen wird bei der Methode die Schwächung der Intensität des UV-Lichts, die so genannte Extinktion, die sich proportional zu der Konzentration (c) und der Schichtdicke (d) der Probe verhält (Lambert-Beersches Gesetz):

$$E = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (39)$$

- $E$  - Extinktion
- $I_0$  - Anfangsintensität des Lichts
- $I$  - Endintensität (durchgelassenes) des Lichts
- $\varepsilon$  - molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
- $c$  - Konzentration des Stoffes
- $d$  - Pfadlänge.

Da die Lösungsmittel einen Einfluss auf die Absorption der Stoffe ausüben (Wechselwirkungen verschiedener Art) ist die Aussagekraft der Spektren gelöster Substanzen eingeschränkt nutzbar. Aus diesem Grund konnte sich die UV-VIS – Spektroskopie gegen die IR- und NMR – Spektroskopie nicht durchsetzen, da diese stoffspezifische Spektren liefern und damit eine eindeutige Identifikation des Stoffes ermöglichen. Dabei wird vorausgesetzt, dass der zu untersuchende Stoff in reiner Form vorliegt.

Durch die Entwicklung und Herstellung synthetischer Fluorochrome und der Fortschritte in der Lichtmikroskopie wurde die **konfokale Fluoreszenz-Mikroskopie**<sup>[45]</sup> entwickelt, die zu einer einfachen und praktischen analytischen Methode geworden ist. Alle Vorteile der konfokalen Mikroskopie werden mit den Besonderheiten der Fluoreszenz kombiniert, wobei durch die selektive Trennung des primären Lichts (spezielle Gläser) von dem Fluoreszenzlicht die Darstellung des Bildes sowohl im Reflexions- als auch im Fluoreszenzmodus möglich ist. Einziger Nachteil dieser Methode ist das beschränkte Auflösungsvermögen des Mikroskops, das Objekte kleiner als 200 nm nicht mehr ausreichend darstellen kann. Da aber in der Biologie und Medizin diese Auflösung ausreichend ist, um die Vorgänge in Zelle oder Organellen beobachten zu können, wird die konfokale Fluoreszenz-Mikroskopie in diesen Bereichen besonders bevorzugt<sup>[53]</sup>.

Auf Basis der Fluoreszenz wurden weitere Analysemethoden in der physikalischen Chemie entwickelt. Dazu gehören die neuen Methoden *FRET* (Fluorescence Resonance Energy Transfer) und *FRAP* (Fluorescence Recovery After Photobleaching).

**FRAP**<sup>[54]</sup> wird angewendet, um die Diffusion und Beweglichkeit der Moleküle zu untersuchen. Dafür wird die mit Fluorophoren markierte Materie belichtet, wobei das Fluorochrom „gebleicht“ (zerstört) wird. Die durch einen Konzentrationsgradient getriebene Diffusion wird in Abhängigkeit der Zeit bestimmt, die schließlich das Maß für die Beweglichkeit der einzelnen Moleküle ist.

**FRET**<sup>[55]</sup> wird dagegen für die Bestimmung des Abstandes zwischen zwei Molekülen verschiedener Art, dessen Umgebung und Wechselwirkung benutzt. Dafür werden die Moleküle mit zwei verschiedenen Fluorochromen markiert, sodass die Fluoreszenzwellenlänge des ersten Fluorochroms (des

Donators) mit der Absorptionswellenlänge des Zweiten (des Akzeptors) überlappt (Abb. 10) und so die Energie transferiert wird.

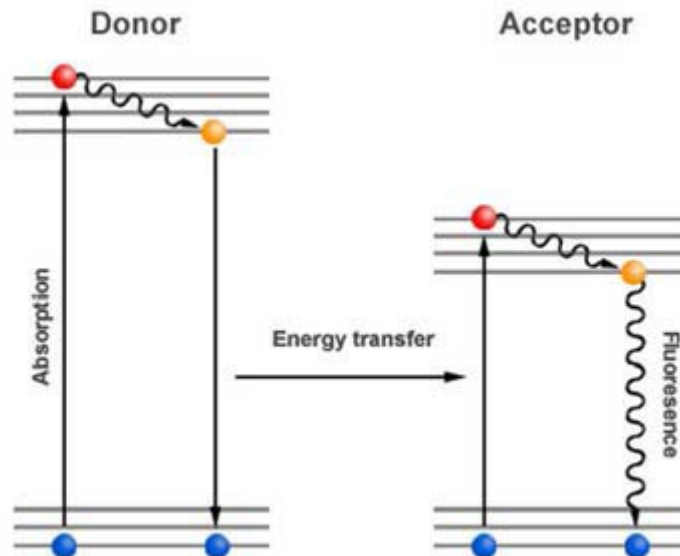


Abb. 10 Prinzip der FRET<sup>[56]</sup>

Die Energie vom Donator kann nur über eine kurze Distanz zum Akzeptor „transferiert“ werden, wenn die Resonanz zwischen den Energieniveaus erreicht ist. Die Wahrscheinlichkeit für die Resonanz ist dabei zum  $\frac{1}{r^6}$  proportional, wobei  $r$  der Abstand zwischen der beiden Moleküle. Sobald der Akzeptor die Energie in Form von Fluoreszenz ausstrahlt, kann sie durch konfokale Mikroskopie detektiert werden.

Eine weitere Methode, die auf dem Prinzip der Überbelichtung basiert, ist die **FLIP**<sup>[57]</sup> (Fluorescence Loss In Photobleaching). Dabei werden mehrere FRAP-Experimente durchgeführt und die Abnahme der Gesamtfluoreszenz gemessen. So kann bestimmt werden, aus welchem Bereich die Fluorochrome nachgeliefert werden und dementsprechend die Transportvorgänge untersucht werden.

Eine relativ neue Methode ist die Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (**FLIM**)<sup>[58]</sup>. Dabei hängt die Zeitspanne zwischen Anregung und Emission vom Farbstoff und seiner chemischen Umgebung ab. Dabei werden meistens ionensensitive Fluorochrome verwendet, deren Fluoreszenzdauer stark von der Konzentration eines bestimmten Iones abhängt. So wird die Abnahme der Fluoreszenz gemessen, die der Konzentration des entsprechenden Iones



proportional ist. Mit dieser Methode sind mikroskopische Beobachtungen molekularer Interaktionen, wie Protonierung, Ionenmilieu, Bindung von Enzymen und Substraten usw. detektierbar. Oft wird diese Methode mit FRET kombiniert.

## 2.5 Entmischung

### 2.5.1 Einführung

Wie der Begriff Entmischung schon verrät, geht es bei diesem Vorgang um das Verhalten der Mischungen, also Systemen die aus mehr als einem Reinstoff bestehen. Man unterscheidet zwei Arten der Mischungen: homogene und inhomogene Mischungen. Beide Arten der Mischungen begleiten uns durch den Alltag und keiner stellt sich die Frage, welche Art von Mischung es ist, was man gerade vor sich hat. Dabei lassen sich alle Aggregatzustände (fest, flüssig und gasförmig) mit einander mischen, was aber nicht auf alle Stoffe zutrifft und nicht alle Stoffe lassen sich selbst im gleichen Aggregatzustand miteinander mischen. Wasser und Glyzerin mischen sich in beliebigen Verhältnissen, Wasser und Sonnenblumenöl mischen sich überhaupt nicht obwohl alle drei Stoffe den gleichen Zustand aufweisen. Ähnliches Verhalten tritt auch beim Mischen von flüssig - fest, flüssig – gasförmig, fest – fest, gasförmig – gasförmig, gasförmig – fest auf.

Allerdings hängt die Mischbarkeit der Stoffe unter einander oft von den thermodynamischen Größen wie Druck, Temperatur und Molenbruch ab. Je nachdem wie sich diese Größen verändern, kann das System das Gebiet der homogenen Existenz verlassen und in einen heterogenen Bereich eintreten, wo mehrere Phasen miteinander koexistieren. Diese so genannte Phasentrennung ist nicht immer gut sichtbar, besonders wenn die einzelnen Phasen sehr ähnliche Brechungsindizes haben. Bei allen anderen Stoffmischungen mit unterschiedlichen Brechungsindizes tritt die Trübung dann auf, wenn die Phasentrennung stattfindet.

Das heterogene Gebiet, in dem die Mischbarkeit der Komponenten des Systems bei bestimmten Drücken, Temperaturen oder Molenbrüchen fehlt, wird als Mischungslücke bezeichnet. Die Grenze, die sich zwischen der

homogenen und der heterogenen Phase zieht, wird als Koexistenzkurve, bzw. Binodale genannt. Der Vorgang, bei dem die homogene Mischung durch äußere oder innere Veränderung im System in eine heterogene Mischung übergeht, wird als Entmischung genannt.

In der Chemie ist die Entmischung sowohl bei der Reinigung von Substanzen als auch bei ihrer Synthese von Nutzen. Dafür wird meistens die Entmischung auf einem bestimmten Niveau durch chemische Zusätze gestoppt, um die vollständige Phasentrennung zu blockieren. Emulsionen und Suspensionen sind die besten Beispiele für solche „eingefrorene“ Entmischung, bei denen Trübe und „scheinbares Einphasensystem“ die typischen Merkmale sind. Aber nicht nur in der Chemie wird die Entmischung auf einem bestimmten Level stabilisiert, sondern auch in der Natur. Milch ist ein bestes Beispiel für solch ein System, wo die wichtigen Lipide mit Hilfe von einem Eiweiß (Casein) gleichmäßig im Wasser verteilt werden. Nur die Trübe verrät jedem, dass es sich hier nicht um eine homogene, sondern um eine heterogene Mischung handelt.

Eine besondere Art der Mischungen stellen die Polymerlösungen dar. Die Besonderheit liegt darin, dass die Polymere relativ große Molmasse und oft sehr lange Ketten besitzen. Deswegen spielt sich beim Mischen hauptsächlich nur ein Vorgang ab - die Diffusion des niedermolekularen Lösungsmittels ins Polymer dominiert über die Diffusion des Polymers ins Lösungsmittel. Beim Mischen der niedermolekularen Stoffe sind die beiden Diffusionen etwa gleichwertig. Dieser Unterschied führt dazu, dass die meisten Polymere erst aufquellen und dann in den gelösten Zustand übergehen.

Es gibt mehrere Modelle zur thermodynamischen Beschreibung des Mischungsvorgangs, aber die meist verwendete ist die Theorie nach Flory und Huggins<sup>[59]</sup>.

### 2.5.2 Flory-Huggins-Theorie – Gittermodell.

Ihre Theorie haben *Flory* und *Huggins* (1942)<sup>[59-60]</sup> unabhängig von einander entwickelt. Der Ausgangspunkt für die Untersuchung der Thermodynamik in den Polymerlösungen lag in der Mischungstheorie der niedermolekularen Stoffe, die drei Arten der Mischungen beinhaltet. (Abb. 11). Allerdings nur die

letzten beiden Arten wurden für die Theorie verwendet, da die Wahrscheinlichkeit für den Platzaustausch zwischen Lösungsmittel und Polymer nur dort ähnlich war.

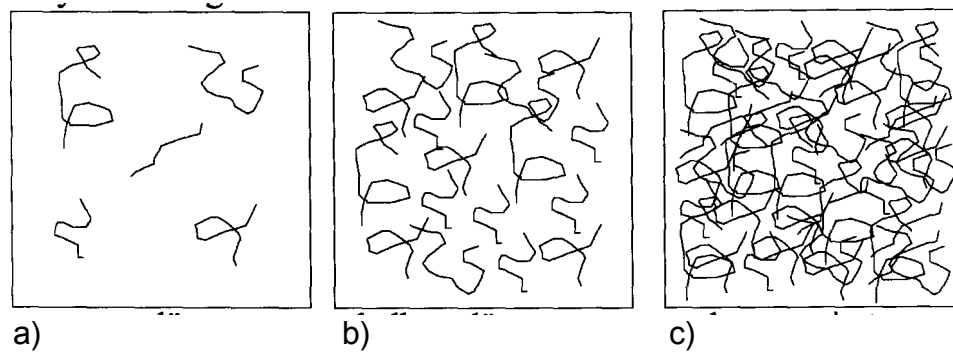


Abb. 11 Lösungen von Polymeren: a) – ideal verdünnt, b) – halb verdünnt, c) – konzentriert

Bei den Makromolekularen Stoffen, wie Polymere, ist der Übergang zwischen den drei Arten der Lösungen so schnell, dass nur die ideal verdünnten und konzentrierten Lösungen in Betracht gezogen werden können, da nur zwischen diesen beiden eine eindeutige Grenze gezogen werden kann.

Die *Flory-Huggins*-Theorie wurde mit Hilfe eines Gittermodells entwickelt, deren Entwickler K. H. Meyer gewesen ist. Dafür wurde jedem Molekül ein bestimmtes Volumen in einem Gitter (Abb. 12) zugeschrieben.

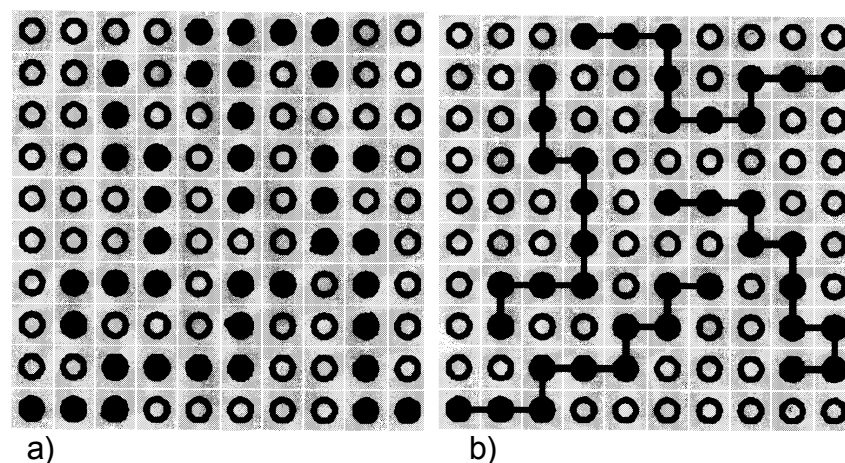


Abb. 12 Model der Quasikristallgitter für die Lösungen

a) Monomerlösung; b) Polymerlösung: schwarze Punkte - Monomer- oder Polymerteilchen, weiße Punkte - das Lösungsmittel <sup>[60]</sup>

Zuerst betrachtet diese Theorie die Monomerlösungen (Abb. 12 a)) und setzt voraus, dass die Moleküle des Lösungsmittels und des Monomers gleich groß sind. Dieses führte dazu, dass das Mischungsvolumen gleich Null gesetzt ist. Eine weitere Annahme war, dass die Verteilung beider Teilchenarten gleich wahrscheinlich ist. Das bedeutet, dass die innere Energie und die Enthalpie sich nicht ändern:

$$\Delta U_m = \Delta H_m = 0 \quad (40)$$

wo

$\Delta H_m$  - Die Mischungsenthalpie

$\Delta U_m$  - innere Mischungsentnergie.

Für die Mischungsentropie gilt aus der Verteilung nach *Boltzmann* folgender Ausdruck:

$$\Delta S_m = k_B \ln \Omega \quad (41)$$

Wobei

$k_B$  - *Boltzmann* Konstante

$\Omega$  - Anzahl der Besetzungsmöglichkeiten der Teilchen

Werden die Anzahl der Teilchen des Lösungsmittels als  $n_1$  und die des Monomers mit  $n_2$  gekennzeichnet, kann die Anzahl der Besetzungsmöglichkeiten wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Omega = n_0! / (n_1! n_2!) \quad (42)$$

dabei ist:

$$n_0 = n_1 + n_2 \quad (43)$$

Die Kombination der Gleichungen (41-43) unter Verwendung der *Stirlingschen* Formel  $\ln n! = n \ln n - n$  ergibt:

$$\Delta S_m = k_B [(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2] \quad (44)$$

Mit Einführung der Volumenbrüche der beiden Komponenten  $\phi_1$  und  $\phi_2$  vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\Delta S_m = -n_0 k_B [\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2] \quad (45)$$

Mit

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (46)$$

$$\phi_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (47)$$

Die zuvor beschriebenen Gleichungen gelten nur für ideale Mischungen, in denen keine Wechselwirkungen unter den Molekülen auftreten.

Werden nun Polymerketten betrachtet (Abb. 12 b)), so muss einiges berücksichtigt und angenähert werden. Die Annäherungen wurden wie folgt gemacht:

1. Alle Ketten des Polymers sind elastisch
2. Im Quasikristallgitter ist auf jedem der  $n_0$  Plätzen entweder ein Molekül des Lösungsmittels oder eine Monomereinheit der Kette platziert, die fähig sind ihre Plätze gegenseitig zu tauschen. Dabei bleibt  $\Delta U_m = \Delta H_m = 0$
3. Koordinationszahl des Gitters ist  $z$ . Diese Zahl zeigt für den schon im Gitter platzierten Abschnitt der Kette die Anzahl der möglichen Besetzungsvarianten für den folgenden Abschnitt der Kette an.
4. Die Gesamtzahl der Plätze im Gitter wird wie folgt berechnet:

$$n_0 = x n_2 + n_1 \quad (48)$$

Darin ist:

- |       |                                    |
|-------|------------------------------------|
| $x$   | - Polymerisationsgrad              |
| $n_1$ | - Anzahl der Lösungsmittelmoleküle |
| $n_2$ | - Anzahl der Polymerketten         |

Berücksichtigt man alle diese Annahmen, so ändert sich der Term für  $\Omega$  folgendermaßen:

$$\Omega = \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} v_i \quad (49)$$

Wobei

$v_i$  - Anzahl der Konfigurationsmöglichkeiten der Ketten

Unter Berücksichtigung der *Stirlingschen* Näherung und *Bolzmannscher* Verteilung erhält man folgenden Ausdruck für die Entropie:

$$S = -k_B \left[ n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} - n_2(x-1) \ln \frac{z-1}{e} \right] \quad (50)$$

Diese Gleichung gilt nur für ideale Lösungen von ideal geordneten Polymeren, deren Verhalten als kristalliner Stoffe angenommen wurde. Geht man zu den realen flüssigen Lösungen über, so sind die Verhältnisse viel ungeordneter. Dies bedeutet eine Verkleinerung der Mischungsentropie:

$$\Delta S_m = -k_B \left[ n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right] \quad (51)$$

Die Terme für das Verhältnis der Teilchenanzahlen werden ersetzt:

$$\Delta S_m = -R [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (52)$$

wobei die Volumenbrüche wie folgt definiert sind:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} \quad (53)$$

$$\phi_2 = \frac{n_2 x}{n_1 + xn_2} \quad (54)$$

Wie schon bei Gleichung 45, gilt auch diese Gleichung nur, wenn die Wahrscheinlichkeit der Verteilung der Moleküle aller Arten gleich ist, so wie die gleichmäßige Verteilung der Moleküle in der Mischung. Das bedeutet wiederum, dass Gleichung (52) nur für konzentrierte und nicht für verdünnte Lösungen gilt.

Bislang wurden die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff vernachlässigt. Deswegen wird im Folgenden nur auf diese Wechselwirkung eingegangen, wobei die Interferenzen der Monomermoleküle in der Kette untereinander vernachlässigt werden. Die Energie dieser Wechselwirkungen ist dann gegeben durch:

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (55)$$

Hier ist:

- $w_{12}$  - Energie der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel- und Monomersegment
- $w_{11}$  - Energie der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelmolekülen untereinander
- $w_{22}$  - Energie der Wechselwirkung zwischen Monomersegmenten untereinander.

Die Mischungsenthalpie wird dann als Produkt von Wechselwirkungsenergie und der Teilchenanzahl, die auf einander Wirkung ausüben, definiert:

$$\Delta H_m = \Delta w_{12} p_{12} \quad (56)$$

Wobei

- $p_{12}$  - Anzahl der „ungleichen Nachbarn“ in der Lösung ist.

Die Anzahl der „ungleichen Nachbarn“ wird durch folgenden Ausdruck ersetzt:

$$p_{12} = (z - 2)x_2 n_2 \phi_1 \quad (57)$$

mit

- $z - 2$  - Koordinationszahl der verfügbaren Plätze
- $x_2$  - Polymerisationsgrad des Polymers
- $n_2$  - Kettenanzahl

Somit erweitert sich die Mischungsenthalpie zu:

$$\Delta H_m = \Delta w_{12} x_2 n_2 \phi_1 (z - 2) \quad (58)$$

Mit Einführung von *Flory-Hugginsschen* Wechselwirkungsparameter  $\chi$  vereinfacht sich die Gleichung (58) zu:

$$\Delta H_m = n_0 k_B T \chi \phi_2 \phi_1 \quad (59)$$

Wo

$$\chi = \frac{(z-2)\Delta w_{12}}{k_B T} \quad (60)$$

Aus dieser Gleichung (60) ergeben sich die nachstehenden Schlussfolgerungen bzgl. der Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel (1) und den Polymer-Molekülen (2):

- Wenn  $\Delta w_{12} > 0 \Rightarrow \chi > 0$ , das bedeutet, dass gegenüber der 1-2 Wechselwirkungen die 1-1 und 2-2 Wechselwirkungen favorisiert werden, deshalb ist das gegebene Lösungsmittel schlecht für dieses Polymer.
- Wenn  $\Delta w_{12} = 0 \Rightarrow \chi = 0$ , das bedeutet, dass die 1-2 Wechselwirkungen genau so stark sind wie 1-1 und 2-2 Wechselwirkungen somit ist so eine Lösung athermisch.
- Wenn  $\Delta w_{12} < 0 \Rightarrow \chi < 0$ , das bedeutet, dass die 1-2 Wechselwirkungen gegenüber 1-1 und 2-2 Wechselwirkungen bevorzugt werden, dadurch ist dieses Lösungsmittel ein außergewöhnlich gutes für dieses Polymer.

Also ist  $\chi$  ein Maß für die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Polymer. Allerdings lässt sich dieser Parameter nicht so leicht berechnen und wird meistens experimentell bestimmt.

Mit Hilfe der *Gibbs-Helmholzschen* Gleichung  $\Delta G_m = \Delta H_m + T\Delta S_m$  erhält man die so genannte *Flory-Huggins* Gleichung:

$$\Delta G_m = k_B T [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1 \phi_2] \quad (61)$$

Für die Polymernetzwerke ändert sich die Gleichung (61) aufgrund des nicht lösenden sondern quellenden (für Ketten streckenden) Verhaltens der Lösungsmittel zu folgender Form:



$$\Delta G_m = k_B T \left[ n_1 \ln \phi_1 + \chi (n_1 + x n_2) \phi_1 \phi_2 \right] \quad (62)$$

### 2.5.3 Gleichgewicht und dessen Verschiebung im heterogenen System <sup>[59]</sup>

Die Herstellung der Polymerlösungen ist nicht immer einfach, denn die große Molmasse der Polymere und die langen Ketten beschränken die Beweglichkeit der Makromoleküle. Also ist die Diffusion der Polymerketten in das Lösungsmittel deutlich langsamer als die Diffusion des Lösungsmittels in das Polymer. Aus diesem Grunde laufen beim Mischen der Polymere und Lösungsmitteln zwei Prozesse ab:

1. zunächst diffundiert das Lösungsmittel in die Zwischenräume der Polymerketten – die Quellung findet statt (Vergrößerung des Volumens des Polymers) und die Polymerketten werden gestreckt
2. dann erst beginnen die Polymerketten ihre Abstände untereinander zu vergrößern, da mehr und mehr Lösungsmittelmoleküle zwischen die Makromoleküle eindringen – die Auflösung des Polymers im Lösungsmittel findet statt.

Falls die Wechselwirkung unter den Makromolekülen stärker ist als die Wechselwirkung zwischen den Makromolekülen und den Lösungsmittelmolekülen, bleibt die Auflösung des Polymers im dem ersten Stadium stehen. D.h. eine einzige homogene Phase wird nicht mehr gebildet und es bleibt eine heterogene Phase. Das wird als eingeschränktes Quellen bezeichnet. Wenn beide Stadien beim Auflösen des Polymers ablaufen, dann ist das ein uneingeschränktes Quellen.

Bei der Synthese derjenigen Polymere in der Lösung, bei denen die Wechselwirkung unter den Makromolekülen stärker ist als die Wechselwirkung zwischen den Makromolekülen und den Lösungsmittelmolekülen, fällt mit steigender Molmasse das Polymer aus. Ähnliches passiert auch bei der Vernetzung der Polymere, denn der Vernetzer zwingt einen bestimmten Abstand zwischen den Makromolekülen auf.

Betrachtet man die thermodynamischen Aspekte der Phasenseparation während der Synthese, so müssen folgende Überlegungen gemacht werden: Angenommen der Volumenbruch des Polymers sei gleich  $\phi$ . Da aber bei der

Phasenseparation die Konzentration des Polymers auf die beiden Phasen verteilt sein wird - eine im Lösungsmittel  $\phi_\alpha$  und eine im ausfallenden Polymer  $\phi_\beta$  - wird die Konzentration des Polymers wie folgt zusammengesetzt:

$$\phi = \alpha\phi_\alpha + \beta\phi_\beta \quad (63)$$

Dabei ist:

$$\alpha + \beta = 1$$

Wie es aus der Thermodynamik bekannt ist, ist in einem isobaren, isothermen System die minimale freie Enthalpie ein wichtiges Kriterium für das Gleichgewicht in diesem System. Das bedeutet, es tritt keine Separation der Phasen auf, wenn das *Gibbs'sche* Stabilitätskriterium erfüllt ist:

$$\Delta G(\phi) < \alpha\Delta G(\phi_\alpha) + \beta\Delta G(\phi_\beta) \quad (64)$$

Aus diesem Ausdruck geht hervor, dass die Stabilität der Mischung bei der bestimmten Temperatur vom Verhalten der freien Enthalpie  $\Delta G$  abhängig ist. Verläuft der Graph der Funktion  $\Delta G(\phi)$  konkav, (Abb. 13 b)) dann ist die Lösung stabil und die spontane Entmischung nicht möglich. Ist jedoch der Verlauf der Funktion  $\Delta G(\phi)$  konvex (Abb. 13 a)), so ist diese Lösung instabil und neigt zu spontaner Entmischung.

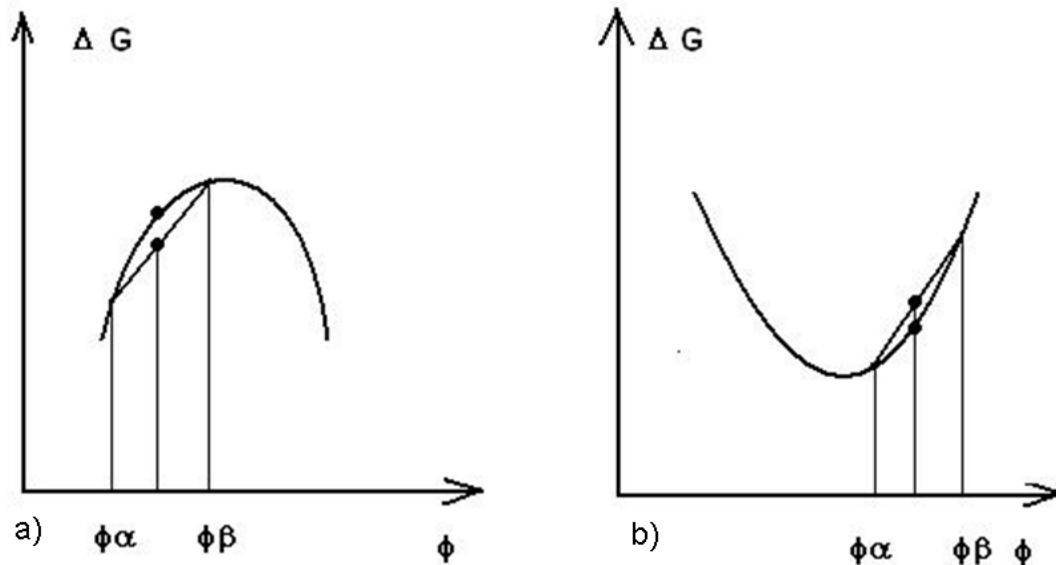


Abb. 13 Verhalten der Funktion  $\Delta G(\phi)$  in verschiedenen Mischungen <sup>[59]</sup>

Allerdings treten nicht nur diese beide Fälle auf, sondern auch der Fall, wo die Mischung eine Lücke hat. In solch einem Fall nimmt der Verlauf der Funktion  $\Delta G(\phi)$  ( $T=\text{const}$ ) eine „W-Form“ an (Abb. 14).

Die unterschiedlichen Bereiche unterhalb der Kurve bei der Auftragung der Enthalpie  $\Delta G(\phi)$  gegen den Molenbruch  $\phi$  zeigen das unterschiedliche Verhalten einer Mischung. Zwischen stabilen und instabilen Bereichen der Mischung liegen so genannte metastabile Bereiche. Diese befinden sich genau zwischen den Berührungspunkten der Doppeltangente und seinem benachbarten Wendepunkt

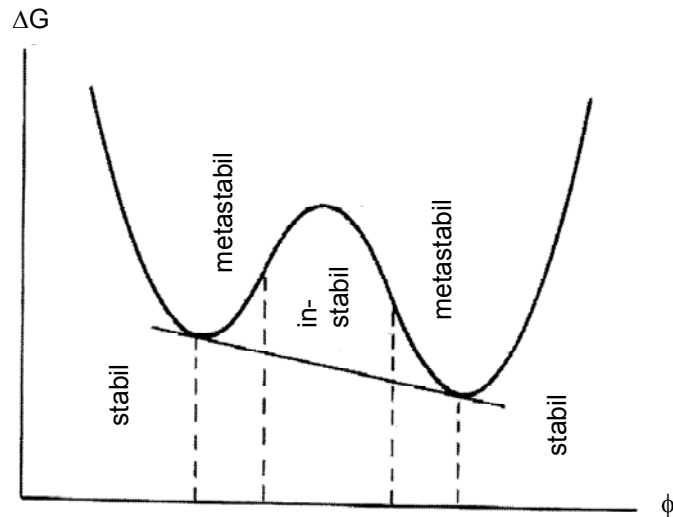


Abb. 14 Funktion  $\Delta G(\phi)$  für die Lösungen mit einer Mischungslücke <sup>[59]</sup>

Wird die Temperatur gegen die Konzentration aufgetragen (Abb. 15), so wird aus diesem Phasendiagramm deutlich, dass Lösungen durch zwei verschiedene Kurven beschrieben werden.

Die Binodale trennt den homogenen Bereich von den metastabilen und heterogenen Bereichen und ergibt sich aus der Tangentenkonstruktion. Dabei werden die Berührungspunkte der Doppeltangente bei variierender Temperatur gegen die Konzentration eines Mischungsbestandteils in das Temperatur-Konzentrations-Diagramm aufgetragen (Abb. 15). Die erste Ableitung (nach  $\phi$ ) der Funktion  $\Delta G(\phi)$  (Gl. 61) und die dazugehörigen Minima liefern schließlich die Punkte der Binodale:

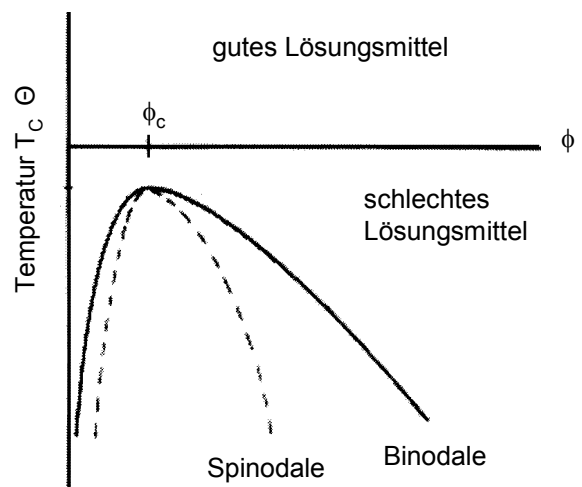


Abb. 15 Phasendiagramm einer Polymerlösung <sup>[59]</sup>.

$$\Delta \overline{G}_m = RT \left[ n_0 \ln \phi_0 + \frac{\phi}{x} \ln \phi + \chi \phi_0 \phi \right] \quad (61)$$

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\Delta \overline{G}_m}{RT} = -\ln(1-\phi) + \frac{1}{x} \ln \phi - 1 + \frac{1}{x} + (1-2\phi)\chi = 0 \quad (65)$$

Dabei ist

$$\phi_0 = 1 - \phi$$

- $x$  - Polymerisationsgrad
- $\phi$  - Molenbruch des Polymers
- $\phi_0$  - Molenbruch des Lösungsmittels
- $\Delta \overline{G}_m$  - Molare freie Mischungsentropie

Die zweite Kurve trennt den metastabilen Bereich vom heterogenen und wird als Spinodale bezeichnet. Diese Kurve wird durch die Nullpunkte der zweiten Ableitung der Gleichung (61) errechnet:

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \frac{\Delta \overline{G}_m}{RT} = \frac{1}{x\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi = 0 \quad (66)$$

Wird noch die dritte Ableitung bestimmt und ein eventuell existierender Nullpunkt ermittelt:

$$\frac{\partial^3}{\partial \phi^3} \frac{\Delta \overline{G}_m}{RT} = \frac{1}{x\phi^2} + \frac{1}{(1-\phi)^2} = 0 \quad (67)$$

so erhält man die Werte für Temperatur  $T$ , Molenbruch  $\phi$  und den *Flory-Huggins* Wechselwirkungsparameter  $\chi$ , die man analog zu den Gas-Flüssig Zweiphasensystemen als kritische Werte bezeichnet:

$$\phi_c = \frac{1}{1+\sqrt{x}} \quad (68)$$

$$\chi_c = \frac{(1+\sqrt{x})^2}{2x} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} \quad (69)$$

$$T_c = \frac{\frac{1}{\Theta} + \Theta \Psi}{\frac{1}{2}x + \frac{1}{\sqrt{x}}} \quad (70)$$

Wobei die Koeffizienten  $\Theta$  und  $\Psi$  entsprechend der Zusammensetzung des *Flory-Huggins*-Koeffizienten aus einem enthalpischen  $\chi_H$  und einem entropischen  $\chi_S$  Teil beschreiben:

$$\Psi = 0,5 - \chi_S \quad (71)$$

$$\Theta = \frac{\chi_H T}{0,5 - \chi_S} \quad (72)$$

Wobei gilt:

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (73)$$

Der Koeffizient  $\Theta$  hat die Dimensionen der Temperatur und es wird Theta - bzw. *Flory*-Temperatur genannt. Besitzt das gelöste Polymer eine sehr hohe Molmasse, nimmt die kritische Temperatur  $T_c$  etwa den Wert der  $\Theta$ -Temperatur an. Lösungsmittel, die bei der Auflösung eines bestimmten Polymers eine  $\Theta$ -Temperatur aufweisen nennt man Theta-Lösungsmittel für dieses Polymer.

Durch die oben erwähnten Annahmen ist dieser Theorie nicht genügend um die die Mehrzahl der Lösungen zu beschreiben. Deswegen wurde diese Theorie noch für die reelle Lösungen ergänzt, die bei Mischen die Veränderung der  $\Delta H$  aufweisen und die beim Mischen auch eine geschlossene Mischungslücke aufweisen (zwei Theta -Temperaturen).

### 3 Gestaltung der Experimente

#### 3.1 Vorversuche

##### 3.1.1 FRP

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Untersuchung und Charakterisierung poröser Systeme. Als Anstoß dafür dienten die Arbeiten von *Frechet* und *Svec* [3,10-12,61], die an der Optimierung dieser porösen Systeme für die Chromatographie gearbeitet haben. Allerdings wurden diese Systeme physikalisch-chemisch nur ungenügend untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schritte unternommen, diese Systeme aus physikalisch-chemischer Sicht zu betrachten, um die Porenbildung und Porenverteilung in Abhängigkeit von der Reaktionszusammensetzung und des Reaktionsmechanismus zu erklären. Als primäre Untersuchungsmethoden wurden die statische Lichtstreuung (SLS) und die konfokale Fluoreszenzmikroskopie angewendet. Analog zu Frechet [61] wurden als Lösungsmittel n-Decanol und 1,3-Butandiol verwendet, als Monomer das Butylmethacrylat und als Vernetzer das Ethylenglycoldimethacrylat. Die original (Frechet-) Rezeptur [61] wurde für Lichtstreuung als ungeeignet gefunden, da die Proben zu trüb geworden, um damit Lichtstreuexperimente durchführen zu können. Die Versuche, das Lösungsmittelgemisch (n-Decanol, 1,3-Butandiol) durch ein anderes zu ersetzen (Toluol, THF, Dichlormethan) haben die Trübung der Proben nicht verringert. Auch die von Frechet häufig angewendete UV-Polymerisation hat sich für ein größeres Volumen und Dicke der Reaktionslösung als ungeeignet erwiesen (schlechte Durchlässigkeit des Lichtes mit fortschreitender Polymerisation). Folglich musste die Rezeptur von Frechet (auf radikale Art) so verändert werden, dass sich die produzierten Polymere für die Untersuchung in der Lichtstreuapparatur eigneten. Schließlich wurde das System von Frechet so modifiziert (Tab. 2), dass die Polymere durch die Quellung in Toluol transparenter und somit zugänglich für die Charakterisierung mittels Lichtstreuung wurden.

Tab. 2 Vergleich zwischen *Frechet's* <sup>[61]</sup> und der in der Arbeit benutzten Rezeptur

Bestandteile	Neu entwickeltes System	Frechet`s & Svec`s System
Lösungsmittel	1,3-Butandiol und n-Decanol	1,3-Butandiol und n-Decanol
Starter und sein Anteil	AIBN; 0,35 mmol	AIBN; 0,7mmol
Monomeranteil	20%	40%
Vernetzeranteil im Monomer	2,3%	33,4%
Reaktionsbedingungen	Thermisch, 70°C im Wasserbad	UV-Bestrahlung in Kapillaren

Aus Tabelle 2 wird deutlich, dass der Monomeranteil um die Hälfte reduziert und der Vernetzeranteil im Monomer um mehr als das zehnfache verringert wurde. Kleinere Vernetzungsgrade führten dazu, dass die so synthetisierten Polymere leichter quellen konnten und durch diesen Vorgang transparenter wurden. Der Grund dafür liegt in den Inhomogenitäten im Polymer, die durch die verringerte Vernetzung nicht mehr so stark fixiert wurden. Da *Frechet* auch AIBN als Initiator für die Polymerisation benutzte, konnte die UV-Strahlung durch thermische Initialisierung ersetzt werden, da AIBN ab einer Temperatur von 45 °C zerfällt. Dabei erwies sich die Verwendung eines Wasserbades als optimale Methode zur Kontrolle der Polymerisationskinetik. Dieses Vorgehen erlaubte einen besseren Wärmeaustausch mit der Polymerisationsmischung mit der Folge, dass die möglichen Schwankungen in der Polymerisationsgeschwindigkeit minimiert wurden.

### 3.1.2 ATRP

Als zweite Methode zur Herstellung von porösen Polymeren wurde neben der klassischen FRP die lebende Polymerisation (ATRP) angewendet. In einem Vorversuch wurde der Polymerisationsvorgang überwacht durchgeführt, um ermitteln zu können, ob die ATRP alle Voraussetzungen für eine



kontrollierte/lebende Polymerisation erfüllt. Dazu wurde das Monomer ohne Vernetzer verwendet und die Molmasse des Polymers während der Polymerisation ständig bestimmt. Die Molmasse des Polymers sollte dabei langsam aber kontinuierlich anwachsen, währenddessen die Polydispersität unter zwei bleiben musste. Sind diese beiden Bedingungen erfüllt, so kann der Polymerisation ein kontrolliert/lebender Charakter zugeschrieben werden.

Bei der ATRP wird für das Reaktionsgemisch ein Übergangsmetallkomplex und einen Alkylhalogenid als Initiator benötigt. Das Monomer und das Lösungsmittelgemisch werden, wie bei der FRP, beibehalten und stellen die Hauptbestandteile der gesamten Reaktionsmischung dar (Tab. 3):

Tab. 3 Rezeptur für ATRP laut Wang und Zhu<sup>[62]</sup>.

Benutztes System	Chemikalien	Volumen, [mL]	Molanteil, [mmol]
Lösungsmittel	1,3-Butandiol und n-Decanol	100	820
Monomer	Butylmethacrylat	40	251
Initiator	Propion-säurebromid	1,6	21,4
Übergangmetallsalz	Cu(I)Br	m(Cu(I)Br)=357,6mg	2,5
Ligande	HMTETA	0,7	2,6
Bedingungen	Thermisch, 70°C im Wasserbad		

Bevor die Reaktion starten konnte, wurden die Lösungsmittel, die Liganden und das Metallsalz für 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre vermischt und entgast, um die Bildung des Metallkomplexes zu optimieren. Im Zuge dieses Vorganges verfärbte sich das Gemisch himmelblau, was darauf hindeutet, dass es zu einer Komplexbildung gekommen ist. Im nächsten Arbeitsschritt erfolgte die Zugabe des Monomers und des Initiators. Schließlich wurde das Gemisch im Ultraschallbad entgast, homogenisiert und danach auf 70 °C erwärmt. Während der Reaktion wurde in der ersten Stunde jeweils nach 10 Minuten, in der zweiten Stunde nach 30 Minuten und anschließend alle 60 Minuten eine Probe (V=2 ml) entnommen. Diese Proben wurden in 20-facher

Menge mit in Methanol verdünnter Salzsäure gefällt, filtriert und in einem Vakuumschrank für 24 Stunden getrocknet. Schließlich wurde die Masse des getrockneten Polymers bestimmt, das Produkt in THF gelöst und mittels der GPC die Molmassen  $M_w$  und  $M_n$  sowie die Polydispersität PDI bestimmt.

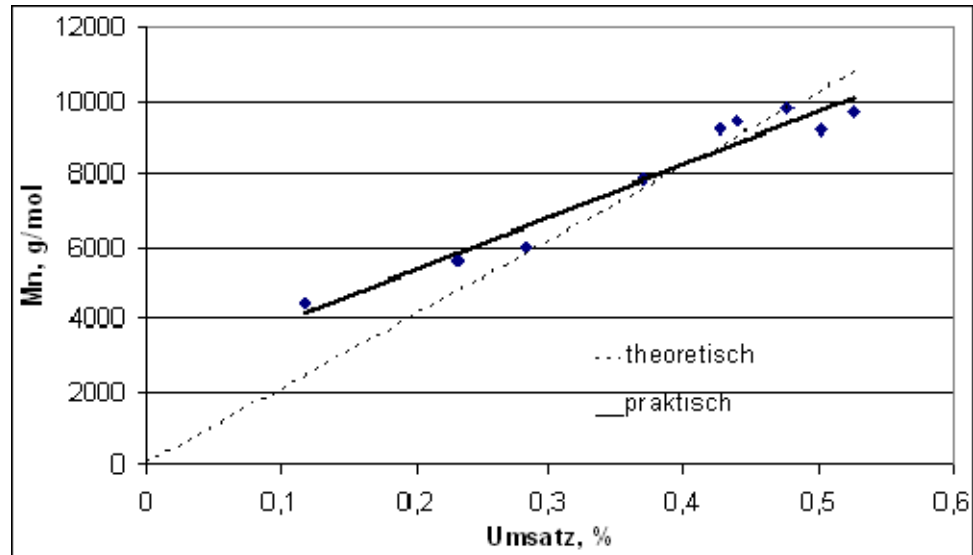


Abb. 16 Linearer Verlauf der zahlenmittleren Molmasse aufgetragen gegen den Umsatz

Wird das Zahlenmittel der Molmasse gegen den Umsatz (Verhältnis der Masse des Polymers in jeweiligen Probe zu Masse des Monomers in 2 mL) aufgetragen (Abb. 16), wird deutlich, dass der Verlauf nahezu linear ist. Dies ist ein überzeugendes Indiz dafür, dass die Reaktion kontrolliert abläuft. Aus dieser Auftragung lässt sich folgendes ableiten: da die Molmasse kontinuierlich mit dem Umsatz ansteigt, ist die Konzentration der Radikale in der Reaktionsmischung konstant. Das Verhalten der Polydispersität mit dem fortschreitenden Umsatz zeigt allerdings, dass die Reaktion nicht ideal nach dem kontrollierten Mechanismus abläuft (Abb. 17).

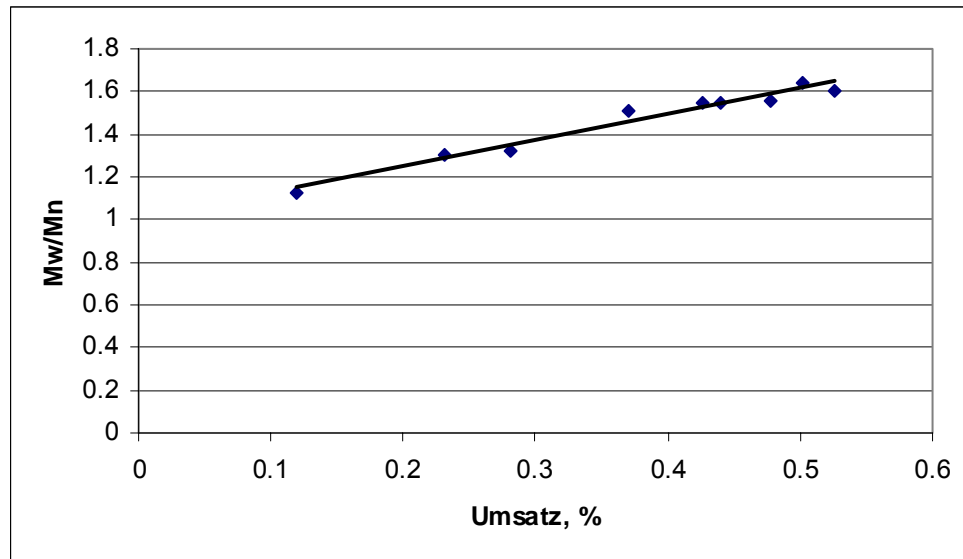


Abb. 17 Änderung der Polydispersität mit dem Umsatz.

Idealerweise muss die PDI mit steigendem Umsatz leicht sinken bis sie sich auf einem konstanten Wert stabilisiert. In diesem Fall steigt sie leicht an, stabilisiert sich dennoch bei einer Polydispersität von 1,55. Der Wert 1,5 für PDI wurde von *K. Matyjaszewski* als Grenzwert zwischen der kontrollierten und der freien radikalischen Polymerisation deklariert<sup>[63]</sup>. Somit verläuft die Reaktion unter den angegebenen Bedingungen zwar kontrolliert, aber nicht ideal nach dem ATRP-Mechanismus. Dennoch wurde die Methode angewendet, um die porösen Polymere nach dem oben genannten Beispiel herzustellen. Diese wurden dann sowohl mit Hilfe der SLS als auch mit der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie analysiert.

### 3.2 Synthese und Vorbereitung der Polymere für die SLS

Allen weiteren Experimenten in dieser Arbeit liegt die folgende Reaktion zu Grunde (Abb. 18), mit deren Hilfe die zu untersuchenden Polymere synthetisiert wurden.

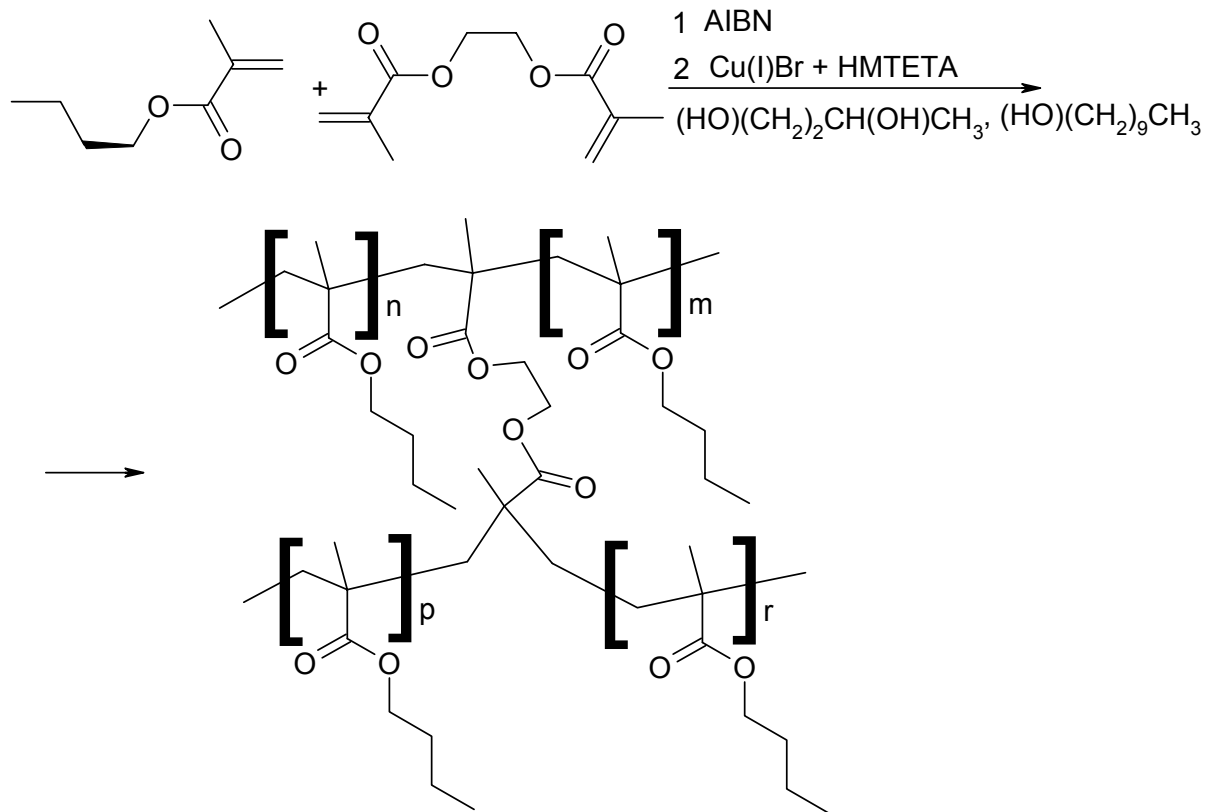


Abb. 18 Reaktionsgleichung der Synthese

Bevor aber die Reaktion gestartet werden konnte, mussten das Monomer und der Vernetzer vom Inhibitor befreit werden. Dieses wurde durch Vakuumdestillation erreicht. Anschließend wurden die beiden Reaktionsteilnehmer noch vom in der Lösung befindlichen Gas befreit. Dazu wurde durch die beiden Flüssigkeiten Stickstoff geleitet und nach jeweils 10 Minuten im Ultraschallbad fünf Minuten entgast. Diese Prozedur wurde drei bis fünf Mal wiederholt, um den Sauerstoff als möglichen Radikalfänger vollständig aus den beiden Substanzen zu entfernen. Nicht verbrauchte Mengen der Reaktionsteilnehmer wurden bei  $4^\circ\text{C}$  und unter Stickstoff aufbewahrt. AIBN wurde stets frisch angesetzt und zusätzlich in Diethylether umkristallisiert, abfiltriert und bei  $4^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Lösungsmittel 1,3-Butandiol und n-

Decanol wurden, wie die Monomere, vom Gas befreit und unter Stickstoff bei Raumtemperatur aufbewahrt.

#### 3.2.1 FRP

Für die Synthese nach der FRP-Methode wurde zunächst das AIBN mit einer Genauigkeit bis zu 0,1 mg direkt in verschließbare Gläser für die Zentrifuge abgewogen, um eventuelle Verluste zu vermeiden. Unter Stickstoffatmosphäre erfolgte die Zugabe der Lösungsmittel 1,3-Butandiol und n-Decanol in die Zentrifugengläser. Schließlich wurden die eigentlichen reaktiven Substanzen (Monomer, Vernetzer) – ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre – zugesetzt. Die Zentrifugengläser wurden verschlossen und das Reaktionsgemisch im Ultraschallbad homogenisiert bis sich das AIBN vollständig gelöst hat, um anschließend im Wasserbad temperiert zu werden. Der Thermostat garantierte für die gesamte Reaktion eine konstante Temperatur von 70 °C. Die Reaktionszeit wurde auf 24 Stunden angesetzt. Das wichtigste Kriterium für die Polymere war die Porengröße bzw. die Korrelationslänge, deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches genauestens untersucht wurde. Dabei wurde das Verhältnis des Lösungsmittels zu Monomer / Vernetzer immer bei einem Verhältnis von 1:4 (Volumenanteile) beibehalten. Also wurde nur das Verhältnis von n-Decanol zu 1,3-Butandiol verändert, indem das Volumen bei einer Komponente, angefangen bei 0 vol. % erhöht, während die zweite Komponente ausgehend von 100 vol. % reduziert wurde. Dabei blieb das Gesamtvolumen des Lösungsmittels stets gleich.

Nach der Synthese wurden die Polymere langsam bis zur Raumtemperatur abgekühlt. Da die Netzwerke beim abkühlen ein wenig schrumpfen und dabei das Lösungsmittel aus den Poren verdrängen, erwies sich das Herauslösen der Polymere aus den Gläsern deutlich leichter. Nur einige Produkte hatten eine erhöhte Affinität zur Glasoberfläche und mussten mechanisch abgelöst werden. Problematisch waren diejenigen Polymere, die einen deutlich größeren Anteil an 1,3-Butandiol als n-Decanol im Lösungsmittelgemisch enthielten. Diese Proben waren mit Rissen durchzogen, die sich während der

Polymerisation gebildet haben. Sie konnten nur sehr schwer aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden.

Die Polymere wurden anschließend mit einer scharfen Rasierklinge an den Enden gekürzt, der mittlere Bereich der zylindrischen Probe wurde für die weiteren Untersuchungen eingesetzt. Dieses Vorgehen war aus folgenden Gründen wichtig: Im unteren Bereich konnte nicht ausgeschlossen werden, dass sich der Initiator nicht vollständig aufgelöst hatte und durch die erhöhte Konzentration in Bodennähe einen Einfluss auf die Porenverteilung haben könnte. Im oberen Bereich könnten sich trotz aller Bemühungen, den Sauerstoff aus dem Reaktionsgemisch zu vertreiben, Sauerstoffreste beim Erwärmen in dem Raum über der Reaktionslösung angereichert haben. Daraus würde eine umgekehrte Situation resultieren, weil der Sauerstoff den Radikalstarter verbrauchen und so wie ein Inhibitor wirken würde. Das hätte längere Ketten und damit auch einen Einfluss auf die Porengröße zur Folge.

Da nur wenige Polymere sofort nach der Polymerisation lichtdurchlässig und somit für die Lichtstreuung brauchbar wurden, mussten alle Polymere zunächst in den transparenten Zustand gebracht werden. Es wurde eine Methode entwickelt, bei der alle vorbereiteten Proben zunächst für 24 Stunden in ein 1:1 Gemisch aus THF und Toluol getaucht und dem Lösungsmittelaustausch ausgesetzt wurden, um sie anschließend mit reinem Toluol zu versetzen. Das Toluol wurde so oft ausgetauscht bis der Brechungsindex des reinen Toluols und des Toluols, in dem die Proben 24 Stunden inkubierten, absolut identisch geworden ist. So war der vollständige Austausch der Lösungsmittel garantiert.

Die meisten Vorversuche wurden bereits in der Diplomarbeit<sup>[64]</sup> durchgeführt, wobei die Reaktionsumgebungen (Trockenschrank und Wasserbad), Reproduzierbarkeit, Alterung der Polymere sowie der Einfluss der Initiatorkonzentration untersucht wurden.

Es wurde festgestellt, dass die phänotypische Erscheinung der Polymere im Zusammenhang mit deren Eigenschaften stand. Im Wesentlichen ließen sich die hergestellten Polymere in drei Erscheinungsformen unterteilen:

1. sehr trüb (kein Durchblicken) – starke und frühere Phasentrennung beim Polymerisieren

2. weniger trüb (Konturen und die Farbe der Gegenstände dahinter konnten erkannt werden) – schwache und späte (näher zum Ende) oder erst beim Abkühlen aufgetretene Phasentrennung beim Polymerisieren
3. komplett durchsichtig – absolut keine Phasentrennung

Die Veränderungen an der Durchsichtigkeit und Farbe wurden genauestens dokumentiert und in der Abb. 19 dargestellt.

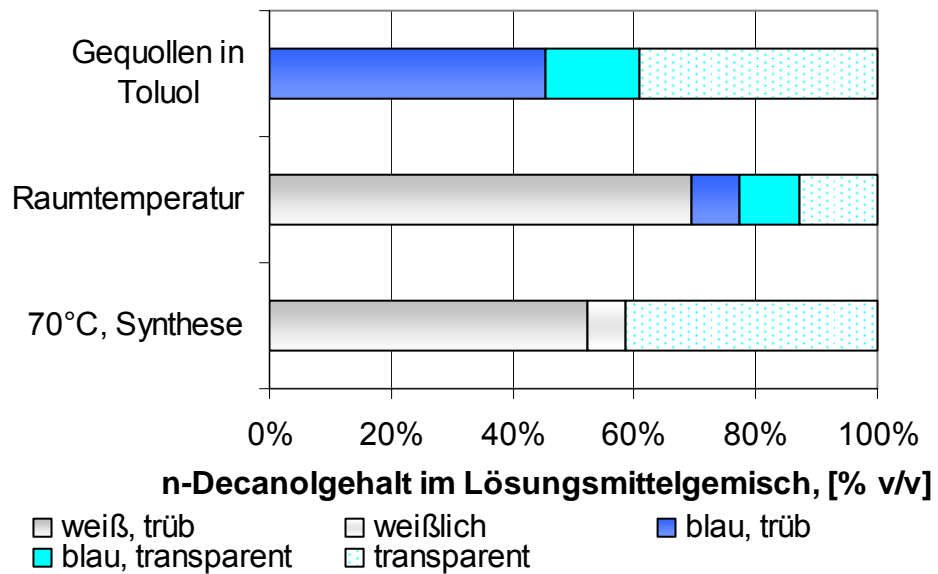


Abb. 19 Das Aussehen der Polymere mit Veränderung der Umgebung (2,3% Vernetzer)

Dieser Farbenspiegel gilt allerdings nur für die Zusammensetzung, die in Tab. 2 aufgeführt wurde. Dabei wurde in sehr kleinen Schritten (0.2 mL) der Anteil des besseren Lösungsmittels n-Decanol für das Polymer erhöht, bis hin zum reinen n-Decanol. Dabei wurden alle weiteren Variablen in der Reaktionsmischung, sowie die Gesamtmenge des Lösungsmittelgemisches konstant gehalten.

Wird die Konzentration des Vernetzers im Monomer geändert, so ändert sich die Verteilung der Farben im ganzen System. Nur eine Verdoppelung des Vernetzeranteils vergrößert den Bereich der undurchsichtigen Polymere und verkleinert den Bereich der transparenten Polymere (Abb. 20).

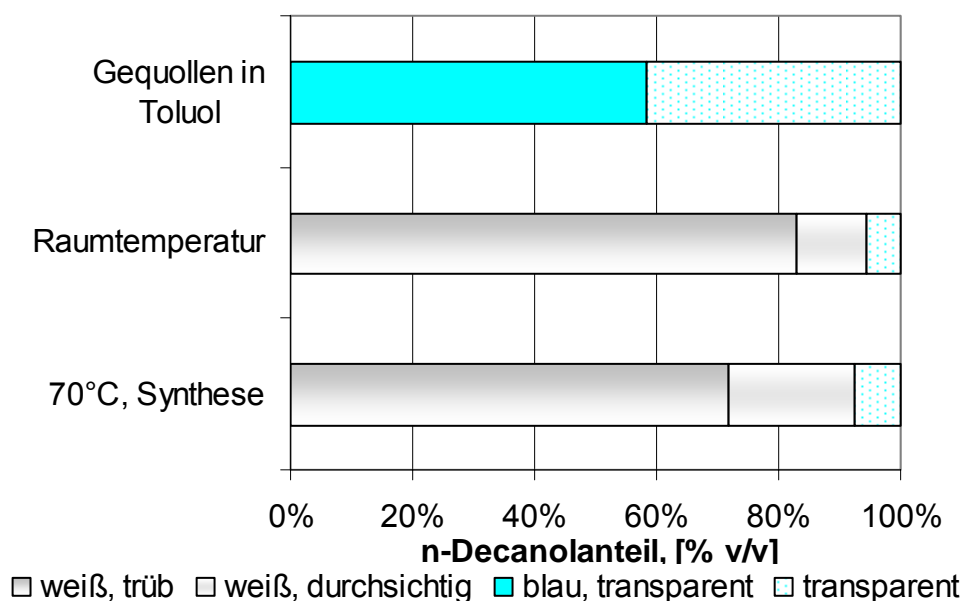


Abb. 20 Farbenspiegel der Polymere bei der Variation der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemischs bei 5 % v/v Vernetzer im Monomer

Eine weitere Erhöhung der Konzentration des Vernetzers im Monomer führte dazu, dass der für die Lichtstreuung geeignete Bereich auch beim Umquellen im Toluol kleiner/schmäler wurde. Ähnliches ergab sich bei der Erhöhung der Monomerkonzentration im Reaktionsgemisch. Diese Schwierigkeiten entfielen bei der konfokalen Mikroskopie, weshalb diese als zweite Untersuchungsmethode für die Porosität der Polymere hinzugezogen wurde. Die konfokale Mikroskopie erlaubte neben der Rückkehr zu der Originalrezeptur<sup>[61]</sup> die Charakterisierung der Polymere in ihren „natürlichen“, unveränderten Zuständen.

### 3.2.2 ATRP

Der wesentliche Unterschied zwischen der Synthese nach dem ATRP-Mechanismus und dem FRP-Mechanismus ist der für die ATRP benötigte Metallkomplex, der allerdings einen anderen Initiator erforderte. Ansonsten waren die Bestandteile für beide Methoden gleich. Deswegen wurde auch bei der Vorbereitung für die Synthese ähnlich vorgegangen. Die Monomere wurden frisch destilliert, mehrfach entgast und bei 4 °C aufbewahrt. Sowohl die Lösungsmittel 1,3-Butandiol und n-Decanol als auch die Liganden wurden



nach dem gleichen Prinzip mehrfach entgast. Die Gesamtmenge an Liganden und Kupfersalz wurde vor der Reaktion 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre mit einem kleinen Anteil an Lösungsmittelgemisch (50/50 Verhältnis) homogenisiert und dann für jede Probe dosiert, damit die Menge am gelösten Kupferkomplex in jeder Probe gleich war. Nachdem die beiden Lösungsmittel, Monomere und anschließend der Initiator mit dem gelösten Übergangsmetallkomplex in den gleichen (wie bei der FRP) verschließbaren Gläser vermischt wurden, erfolgte die Homogenisierung und mehrfache Entgasung der Lösungen im Ultraschallbad. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch für 72 Stunden in ein Wasserbad bei 70° C getaucht.

Die Vorbereitung der Polymere für die Lichtstreuung, die nach dem ATRP-Mechanismus hergestellt wurden, war bedeutend aufwendiger. Das größte Problem lag in der sehr intensiven grünen Farbe aller Polymere, die durch den Kupferkomplex hervorgerufen wurde, der sich im gebundenen oder in den Poren eingeschlossenen Zustand befand. So ein stark streuendes Polymer war ungeeignet für die SLS-Untersuchung. Direkter Austausch der Lösungsmittel durch Toluol führte nicht zum erwünschten Erfolg, da sich der gefärbte Metallkomplex aus manchen Poren nicht verdrängen lies. Deswegen mussten die Polymere zunächst mehrere Male in einem Gemisch aus n-Decanol und 1,3-Butandiol extrahiert werden, bevor der Austausch mit Toluol stattfinden konnte. Die Vorgehensweise war sowohl beim Austausch der Lösungsmittel durch das n-Decanol-1,3-Butandiol Gemisch als auch durch Toluol ähnlich wie bei der oben beschriebenen FRP: Der Austausch wurde am Brechungsindex des reinen 1:1 Gemisches aus n-Decanol und 1,3-Butandiol, bzw. des reinen Toluols kontrolliert. Farbveränderungen traten dabei nur auf, wenn der Kupferkomplex komplett aus den Poren entfernt wurde (weiß, undurchsichtig) und beim Umquellen im Toluol (durchsichtig oder trübes weiß). Die Proben wurden analog zur FRP nur aus dem mittleren Bereich der Polymere herausgeschnitten, wobei hier die Gefahr, dass im unteren Bereich die Initiatorkonzentration erhöht sein könnte, nicht gegeben war, da der Metallkomplex vor der Reaktion im Lösungsmittelgemisch homogenisiert wurde und der Initiator selbst eine Flüssigkeit war.

Für die ATRP wurden zwei unterschiedliche Konzentrationen an Vernetzer benutzt. Die erste Konzentration lag wie bei der FRP im ersten Fall bei 2,3 vol.

% und im anderen Fall – wie im originalen Rezept von *Frechet* und *Svec*<sup>[61]</sup> (Tab. 1) – bei 36,6 vol. % Vernetzer im Monomer. Allerdings gab es auch hier reaktionsspezifische Schwierigkeiten. Das Vorhandensein anderer Komponenten in der Reaktionsmischung führte dazu, dass bei geringen Anteilen an n-Decanol die Phasentrennung schon vor der Polymerisation stattfand. Diese spontane Entmischung war nicht mehr gegeben, sobald die Konzentration an EGDMA auf 36,6 vol. % erhöht wurde. Die Variation im Lösungsmittelgemisch wurde ähnlich wie bei der FRP durchgeführt, um einen sinnvollen Vergleich zu entwickeln.

#### 3.3 Vorbereitung der Proben für die konfokale Fluoreszenzmikroskopie

Um die Polymere unter dem konfokalen Mikroskop anschauen zu können, mussten vorab einige Experimente durchgeführt werden. Die Polymere sind meistens weiß und nicht durchsichtig, weswegen eine dünne Scheibe (etwa 1 mm dick) vom Polymer abgeschnitten werden musste. Diese Scheibe wurde aus den gleichen Überlegungen wie bei der Lichtstreuung aus dem mittleren Teil des Polymers entnommen. Interessant war es, die Polymere im originalen, gequollenen Zustand unter dem Mikroskop anzuschauen, da sich diese auch während der Chromatographie (außer bei der Gaschromatographie oder als Katalysatorträger in den Gasreaktionen) als stationäre Phase immer im gequollenem Zustand befinden. So konnte ein exaktes Bild der an die realen Bedingungen angenäherten Zustände gemacht werden.

Hierbei entwickelten sich Schwierigkeiten, die eine sinnvolle Auswertung behinderten. Die Betrachtung der Polymere im (einfachen) Reflektionsmodus machte deutlich dass der Kontrast zwischen den Poren und dem Polymer zu schwach war, sodass kein eindeutiger Unterschied sichtbar wurde. Außerdem haben sich in den Proben so viele Poren gebildet, dass starke Interferenzen auftraten, die ein zusätzliches Hindernis zur Bestimmung der Porendimensionen waren.

Um das Polymer für die Analytik im Fluoreszenzmodus zugänglich zu machen, musste ein Chromophor an das Polymer „angedockt“ werden. So wurde ein hervorragender Kontrast zwischen Polymer und Pore künstlich erzeugt. Im Folgenden sind die Anforderungen an das potentielle Chromophor dargestellt:

- leichte Polarisierbarkeit und große Affinität zum Sauerstoff, da Estergruppen ein Hauptbestandteil des Polymers sind
- gute Beständigkeit gegen starke Bestrahlung mit Laser
- gute Löslichkeit im Lösungsmittelgemisch aus n-Decanol und 1,3-Butandiol

Das Chromophor Rhodamin B in seiner chinoiden Form (Abb. 21), die sowohl in polaren, organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser löslich ist, konnte den gestellten Anforderungen gerecht werden und wurde somit für die weiteren Experimente eingesetzt.

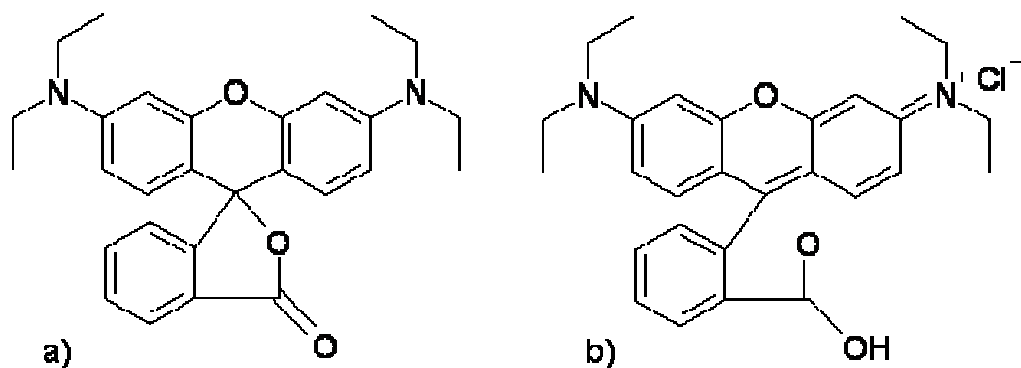


Abb. 21 Rhodamin B in der lactoiden (a)) und der chinoiden Form (b))<sup>[65]</sup>

Um sicherzustellen, dass Rhodamin B auch tatsächlich am Polymer absorbiert wird und nicht vollständig mit dem Lösungsmittel beim Austreten aus den Poren ausgewaschen wird, wurden noch entsprechende Tests durchgeführt. Dieses geschah, indem ein Stück des Polymers, das bereits 24 Stunden in einem mit Rhodamin B gefärbten Lösungsmittelgemisch lag, auf ein mehrfach gefaltetes Stück saugstarken Papiers gelegt wurde. Die Verfärbung des Polymers wurde nach 12 und 24 Stunden kontrolliert und das Papier alle 6 Stunden ausgetauscht. Die rosa-orangene Farbe ist erhalten geblieben, was dafür sprach, dass das Chromophor gut am Polymer haftete.

Entsprechend diesen Ergebnissen wurden alle Polymere mit Rhodamin B behandelt, unabhängig davon, ob sie nach dem FRP- oder nach dem ATRP-Mechanismus synthetisiert wurden. Dafür wurden die dünnen Scheiben der jeweiligen Probe für 24 Stunden in die mit 0,17 µg/mL Lösung des Chromophors in einem 1:1 Lösungsmittelgemisch aus n-Decanol und 1,3-

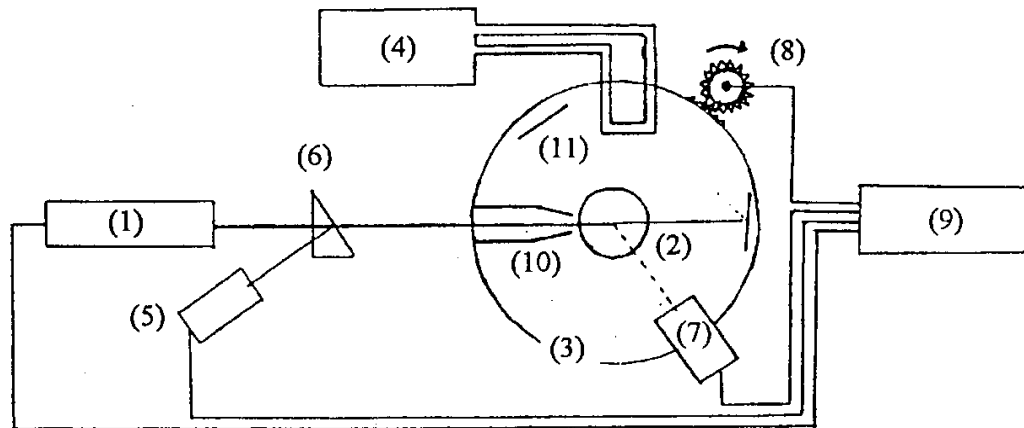
Butandiol getaucht und verschlossen. Bevor aber die Messungen am Mikroskop stattfanden, wurde das Lösungsmittel sorgfältig von den Polymerschnitten abgetupft. Das Abtupfen war aus zwei Gründen sehr wichtig:

1. die Poren mussten frei von der Lösungsmittel-Rhodamin B-Mischung sein, damit der Kontrast zwischen Polymer und Poren gewährleistet wird
2. es wurde vermieden, dass die austretende Flüssigkeit als „Schwimmkissen“ diente und jede Bewegung des Objektträgers oder des Schwenktisches (siehe Abb. 24) die zu untersuchende Probe zur Bewegung bringen konnte.

Falls zwischen der Probe und dem Objektträger Luftblasen waren, wurden sie durch leichtes Drücken verdrängt und u.U. mit Lösungsmittel ausgefüllt. Damit wurde eine unnötige Streuung an sehr unterschiedlichen Grenzflächen wie Flüssig-Gas und damit auch möglicher Informationsverlust vermieden. Die Proben wurden innerhalb von wenigen Tagen vermessen, damit eine mögliche, mit der Zeit auftretende Kontraktion des Polymers die Ergebnisse nicht beeinflusst.

#### 3.4 Lichtstreuung

Die erste Charakterisierungsmethode in dieser Arbeit war die Lichtstreuung, deren Grundlagen in Kapitel 2 bereits erklärt wurden. Die Apparatur für die statische Lichtstreuung ist eine umgebaute FICA-Anlage (Abb. 22) und die Software von Gernot Bauer vom Institut für Makromolekulare Chemie an der Universität Freiburg.

Abb. 22 Schematischer Aufbau der Lichtstreuapparatur<sup>[66]</sup>

Der Laser (1) erzeugt eine linear polarisierte Welle (Strahl) mit einer Wellenlänge von 633 nm, die dann durch die Küvette (2) mit der zu analysierenden Probe verläuft. Die Küvette befindet sich in einem staubfreien Toluolbad (3), das von einem Thermostat (4) auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Die Probe wird an das unbewegliche Gehäuse befestigt. Da die Temperatur sehr wichtig für die Streuung ist, wird ein Fühler angebaut mit dessen Hilfe bei einer Abweichung der Start- Messtemperatur um mehr als 0,5 °C (dieser Wert ist variabel) die Messung automatisch abgebrochen wird. Beim Durchgehen des Lichts durch die Prisma (6) wird ein Teil des Lichts auf den Photomultiplier (5) gelenkt, damit die Strahlintensität und deren Schwankungen registriert und schließlich bei der Messung berücksichtigt werden. Dieses wird während jeder Messung automatisch durchgeführt. Ein weiterer Photomultiplier (7) registriert die eigentliche gestreute Lichtintensität. Dieser wird durch ein mit Schrittmotorgetriebe verbundenes Zahnrad (8) bewegt, damit die Messungen unter verschiedenen Beobachtungswinkeln möglich sind. Die Schwankungen der Temperatur, der Intensität des Laserstrahls, des Beobachtungswinkels und die registrierten Streuintensität des Lichts werden an den Rechner (9) weitergeleitet, wo die Informationen verarbeitet, gesteuert und ausgewertet werden.

Um eine möglichst große Genauigkeit der Messung zu garantieren, wurden weitere Komponenten angebaut. Damit kein gestreutes Licht die Intensität des primären Lichts verfälscht, noch bevor das Licht die Probe erreicht, ist ein so genannter rohrartiger Ausblendeinsatz (10) angebaut. Dieser aus schwarz eloxiertem Aluminium entwickelter Ausblendeinsatz verbindet die Eintrittsstelle

des Strahls in das Toluolbad mit der Küvette selbst. Auch das Toluolbad, an der Stelle gegenüber der Eintrittsstelle des Strahls und gegenüber dem Messphotomultiplier ist von innen mit einem Blendblech (11) aus dem gleichen schwarz eloxierten Aluminium versetzt. Der Zweck dieser Blenden ist die Reflektion und Absorption der gestreuten oder gebrochenen Strahlung, damit diese die Probe nicht mehr und den Messphotomultiplier erst gar nicht treffen. Vor Beginn der Messung wurde die Apparatur mit einem Lösungsmittel mit winkelunabhängiger Streuung (in diesem Fall mit Toluol) kalibriert. Als optimal hat sich die Kalibrierung mit einer mit dem gleichen staubfreien Lösungsmittel gefüllten Küvette erwiesen. So konnte die durch Kratzer am Glas hervorgerufene Streuung eliminiert werden. Danach wurde auch das reine staubfreie Lösungsmittel gemessen, welches für die Quellung verwendet wurde. Dieser Wert wurde dann automatisch von der Gesamtstreuung subtrahiert, sodass nur die Streuung des reinen Polymers ermittelt werden konnte. Die Streuung wurde bei unterschiedlichen Winkeln gemessen, in 5° Schritten von 30° bis 140°. Dabei wurde der Wert für die Streuung bei jedem Winkel 5-fach gemessen und ein Mittelwert gebildet. Die Messung wurde 6 mal wiederholt, dabei wurde die Probe um 50-70° gedreht. So wurde das Streuvolumen von allen Seiten untersucht und der Mittelwert der Streuung als Endergebnis zur Auswertung herangezogen. SLS ist eine der ältesten Methoden zur Untersuchung der Materie in Bezug auf deren Wechselwirkung mit dem Licht. Eine der neueren optischen Methoden bei der Untersuchung der Materie ist die konfokale Mikroskopie, die in dieser Arbeit ebenfalls angewendet wurde.

#### 3.5 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie

Ende 2004 hatte das Institut für Physikalische Chemie an der TU Clausthal eine neue Errungenschaft der Technik erworben. Dies war ein konfokales Mikroskop. Die Prinzipien der konfokalen Mikroskopie wurden schon in Kapitel 2 erwähnt. Nachstehend wird die Apparatur präsentiert und erklärt (Abb. 23).

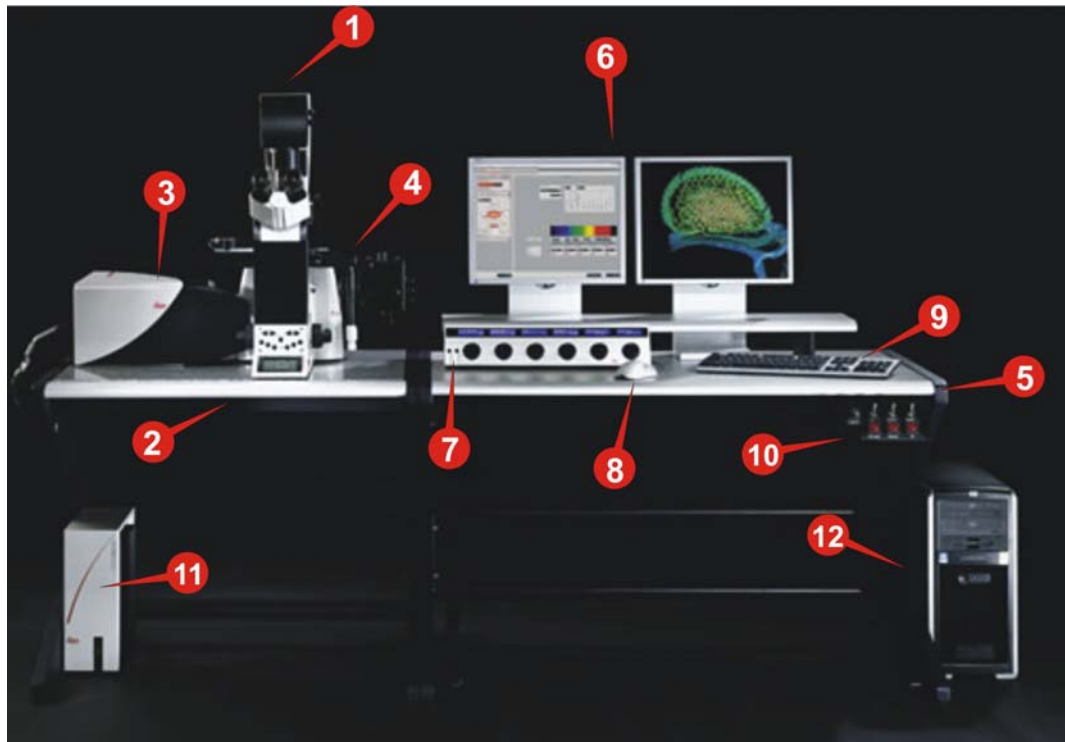


Abb. 23 Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop Typ Leica TCS SPE5<sup>[67]</sup>

Das System des Typs Leica TCS SPE5 besteht aus einem Inversionsmikroskop (1) für physikalische und biomedizinische Untersuchungen an dem ein mittels Galvanometer gesteuerter Hubtisch (3) und ein Scannerblock (4) angebracht sind. Diese zusammenhängenden Teile werden aufgrund deren Empfindlichkeit gegenüber fremden Schwingungen und Vibrationen auf einem getrennten mit schwingungs-hemmenden Vorrichtungen ausgestatteten Tisch (2) platziert. Auf einem anderen Tisch (5) werden nicht empfindliche Bestandteile des Systems positioniert: zwei Monitore (6), ein manueller Reglerblock für Spannung, eine Pinhole und Feinzoom (7), eine Maus (8), eine Tastatur (9) und ein Schalterblock (10) für alle Laser, Scanner und Rechner (12). Unter dem Mikroskop ist der automatisch-elektronische Steuerungsblock angebracht (11), der unter anderem für die störungsfreien Laserfunktionen verantwortlich ist.

Dieses System erlaubt nicht nur visuelle Betrachtungen der zu untersuchenden Objekte, sondern auch Betrachtungen im Fluoreszenzmodus, sowie FCS-, FRET-, FLIM- und FRAP – Messungen bei Vorhandensein der entsprechenden Software durchzuführen. Einer der besonderen Vorteile

dieses Systems liegt unter anderem in der Verwendung von einem Inversionsmikroskop (Abb. 24).

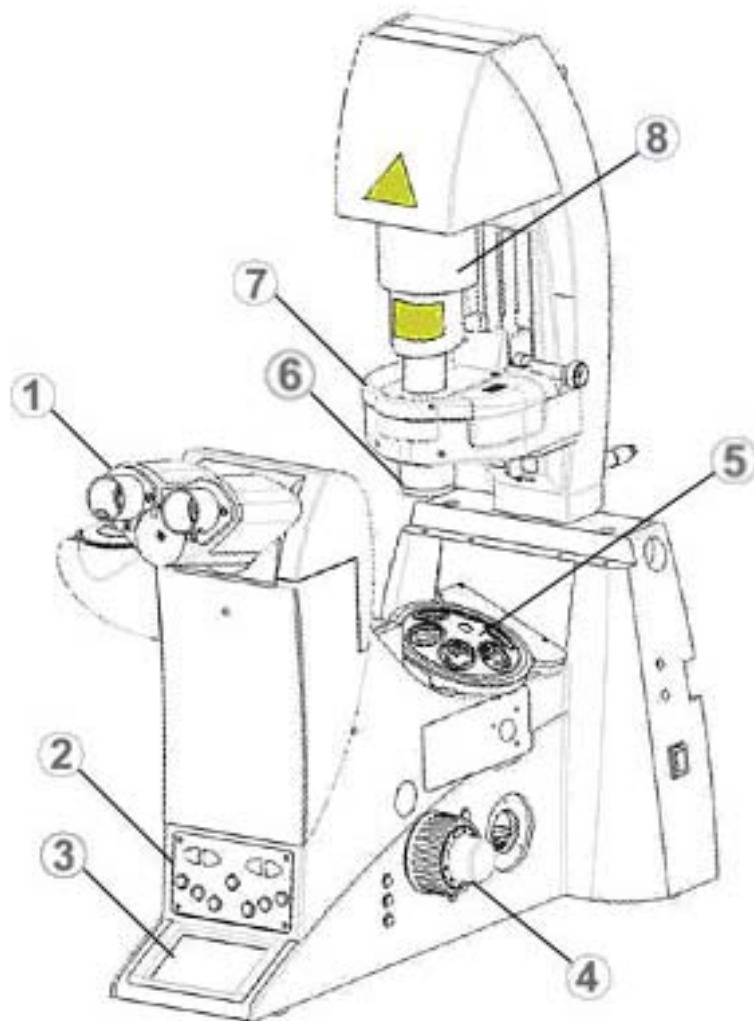


Abb. 24 Inversionsmikroskop ohne Schwenktisch <sup>[68]</sup>

1 – Okular, 2 – Steuerungspaneel, 3 – Display, 4 – Regler der feinen und groben Fokussierung, 5 – „Revolver-Trommel“ für unterschiedliche Objektive, 6 – Kondensor, 7 – Basis des Kondensors, 8 – Felddiaphragma

Die Besonderheit gegenüber dem direkten Mikroskop besteht darin, dass die Dicke des zu untersuchenden Objekts nicht durch den Arbeitsabstand zum Objektiv eingeschränkt ist. Demzufolge können beliebige Glasutensilien als Objektträger benutzt werden, wie z.B. Petri-Schalen oder spezielle Küvetten. Das ist besonders wichtig, wenn es um die Erforschung von lebenden Zellen oder Organellen geht, die sich in einem speziellen lebenserhaltenden Milieu befinden.



Je nach Objekteigenschaften werden die entsprechenden Methoden der Mikroskopie angewendet: konventionelle Lichtmikroskopie wird für farbige Objekte angewendet (so genannte amplitude objects); für ungefärbte Objekte werden die Phasen-Kontrast- und die Interferenzmikroskopie angewendet; rückstreuende Mikroskopie (Backscattered Light Imaging) wird bei Objekten angewendet, die das einfallende Licht stark streuen (z.B. Zellmembranen); bei Objekten, die lumineszieren können, wird die Fluoreszenzmikroskopie angewendet. Neben diesen sehr verbreiteten Methoden der Mikroskopie werden in bestimmten Fällen auch spezielle Methoden, wie zum Beispiel die Polarisationsmikroskopie und andere verwendet, um den Kontrast zwischen unterschiedlichen Bestandteilen des Objekts herzustellen. Da im Rahmen dieser Untersuchungen im Fluoreszenzmodus gearbeitet wurde, wird im Folgenden näher auf diese Methode eingegangen.

#### **3.5.1 Fluoreszenzmikroskopie**

Um die Aufnahme der Bilder oder direkte Betrachtung des Objekts im Fluoreszenzmodus zu ermöglichen, muss das vom Objekt reflektierte Anregungslicht von der Fluoreszenz getrennt werden. Dieses wurde durch den Anbau von so genannten Filterwürfeln (Abb. 25) erreicht.

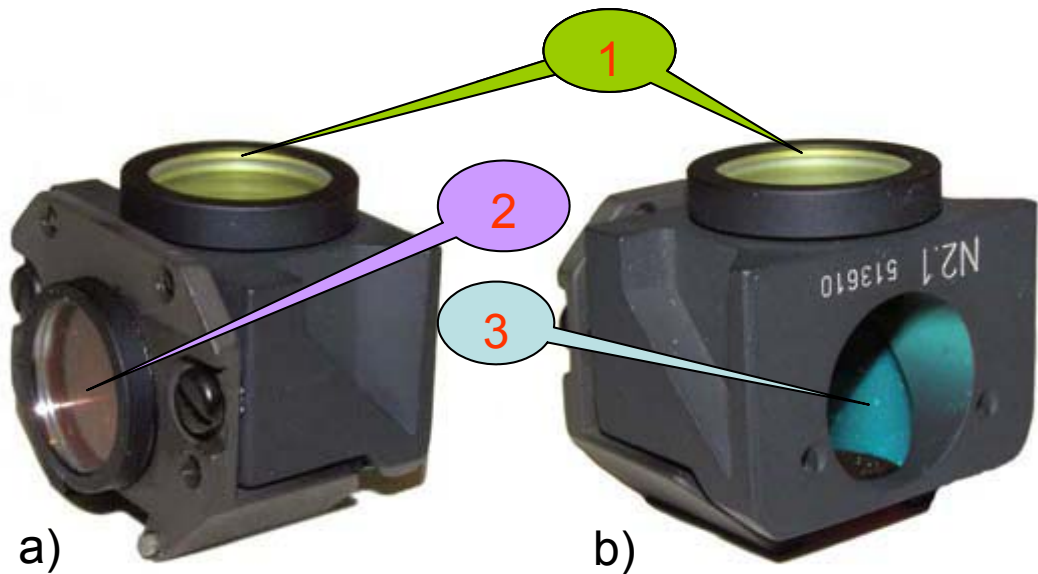


Abb. 25 Filterwürfel<sup>[69]</sup>: a) Sicht von Vorne, b) Sicht von Hinten

Das von allen Lasern gesammelte Licht passiert den Anregungsfilter (Abb. 25, Nr. 2) und wird am dichroischen Spiegel (Abb. 25, Nr. 3) durch das Objektiv auf das zu untersuchende Objekt gelenkt. Das Licht, das nicht vom Objekt absorbiert wurde, wird zum Teil zurück auf den Anregungsfilter gelenkt, aber zum größten Teil durch den Spiegel auf den Sperrfilter durchgelassen (Abb. 25, Nr. 1 ). Das von dem zu untersuchenden Probenmaterial emittierte Fluoreszenzlicht, wird vom dichroischen Spiegel komplett durchgelassen. Dieses Licht wird vom Reflektionslicht beim Passieren des Sperrfilters getrennt und erreicht schließlich das Okular. In Abb. 26 ist das Funktionsprinzip des Filterwürfels schematisch dargestellt.

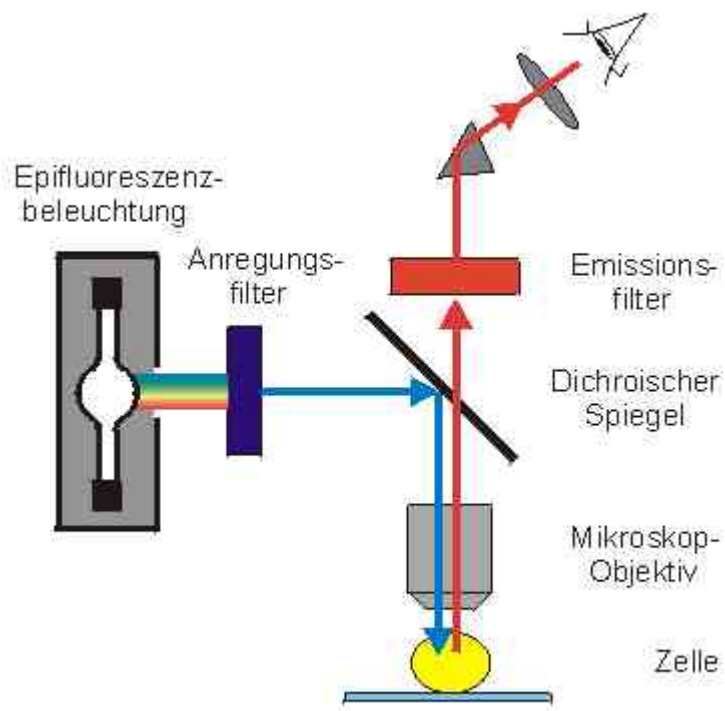


Abb. 26 Funktionsprinzip des Filterwürfels<sup>[41]</sup>

Für die meisten Fluoreszenzfarbstoffe gibt es die jeweiligen Filterwürfel, bei denen die kritische Wellenlänge des dichromatischen Spiegels zwischen Anregungs- und Emissionsmaximum des jeweiligen Chromophors liegt. Außerdem grenzen die Filter den Wellenlängenbereich um die Anregungs- und Emissionswellenlänge ein (Schmalbandfilter oder Breitbandfilter).

Allerdings liefert das Mikroskop nur Bilder, die eine gewisse Bearbeitung erfordern, damit die Bilder ihr Informationspotential zugänglich machen. Um diese Information zu veranschaulichen werden die Bilder mit der Software QWin Pro der Firma Leica Microsystems bearbeitet.

### 3.5.2 Auswertesoftware – QWin Pro © Leica Microsystems

Durch die Anwendung eines Fluorochroms (Rhodamin B) wurde ein starker Kontrast zwischen Poren und Polymermatrix erzielt. (Abb. 27) Anschließend gilt es die Poren zu identifizieren, auszumessen und zu zählen. Dazu wurde die Bildanalysesoftware QWin Pro eingesetzt, die auch von dem Hersteller des konfokalen Mikroskops entwickelt wurde.

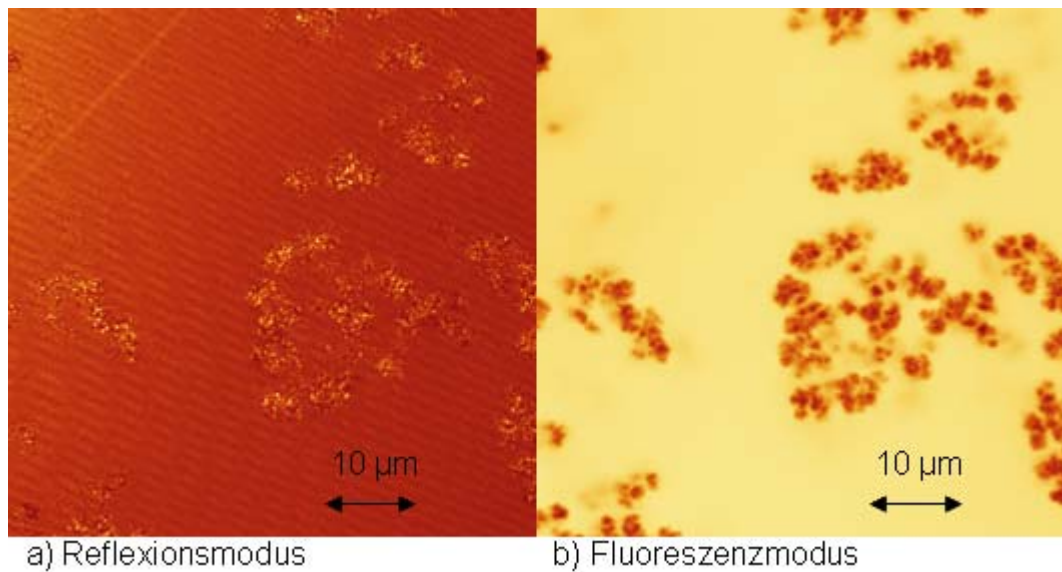


Abb. 27 Typische Bilder, die in zwei verschiedenen Modi aufgenommen wurden

Das Funktionsprinzip der Software ist ähnlich wie bei frei zugängigen Softwares zur Bildanalyse (z.B. ImageJ). Bevor die Poren identifiziert werden können, muss der Anwender den Lichtintensitätsbereich einengen, in welchem die Poren vermutet werden. Der kann beliebig korrigiert werden bis der optimale Bereich gefunden wurde. Ist dies geschehen, wird die Minimalgröße der zu messenden Objekte definiert, damit das Rauschen des Signals und eventuelle Interferenzflecken ausgeschlossen werden. Die Software misst die Fläche der identifizierten Objekte in Quadratpixel, die man später in Quadratmikrometer umrechnen kann. Aus der Fläche wird der mittlere Radius berechnet, da die Objekte nicht immer eine ideale geometrische Form besitzen.

Bei den Proben, die in dieser Arbeit untersucht wurden, war die Wahl des notwendigen Bereichs dadurch erschwert, dass es keine scharfen Grenzen zwischen Poren und Polymermatrix gab. Deswegen wurden drei verschiedene Grenzen angenommen und daraus die Mittelwerte für die Flächen gebildet. Diese Mittelwerte wurden zur Quelle der mittleren Radien der Poren, die im nächsten Kapitel diskutiert werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Lichtstreuung

#### 4.1.1 Auswertungsmethoden im Überblick

Im Kapitel zur Theorie (Kap. 2) wurde nur eine Auswertemethode für die Ergebnisse der Lichtstreuung betrachtet, während die Vielzahl dieser Methoden nur am Rande erwähnt wurde. In der Diplomarbeit <sup>[64]</sup> wurde versucht, eine optimale Methode für die Auswertung der Lichtstreudaten zu finden. Dafür wurden die drei für dieses System der Polymere passenden Methoden genauer untersucht.

Bei den vernetzten Polymeren werden die Inhomogenitäten in der Verteilung der Kettensegmente in der Lösung durch Vernetzung fixiert. Für schwach vernetzte Polymere, bei denen sehr räumliche, sterisch gehinderte oder langkettige Monomere benutzt wurden, sollte man eine andere Referenz für die Streuung nehmen. Diese Referenz ist die Lösung des unvernetzten Polymers, dessen Streuung von der Gesamtstreuung des Gels abgezogen wird, damit die Exzess-Streuung ermittelt werden kann. In der vorliegenden Arbeit hat diese Methode nicht funktioniert, da die Vernetzung zu hoch war, weshalb das Gel zum Teil schwächer streute als die Lösung des unvernetzten Polymers. Deswegen wurde nur das Lösungsmittel als Referenz genommen und dessen Streuung als Fluktuationsstreuung von der Gesamtstreuung abgezogen.

Zur Auswertung der Experimente wurden die Methoden von *Debye-Bueche*, *Ornstein-Zernike* und *Guinier* angewendet. Diese Methoden unterscheiden sich in dem wesentlichen Punkt der Partikelform und -größe voneinander. Für alle drei Methoden wird die folgende allgemeine Gleichung verwendet(34):

$$R^{Exzeß}(q) = F(q)R(0) = KV \langle \eta^2 \rangle F(q) \quad (34)$$

wobei

$$K \quad - \text{Konstante: } K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4}$$

$V$         - Korrelationsvolumen

$F(q)$      - Formfaktor als Funktion des Wellenvektors

$\langle \eta^2 \rangle$	- die mittlere Fluktuation des Brechungsindex
$R(0)$	- <i>Rayleigh</i> -Verhältnis ohne Berücksichtigung der Partikelform

Das Volumen in allen Polymeren wurde als Würfel mit dem Abstand zwischen den Inhomogenitäten (Korrelationslänge) als Kantenlänge definiert. Der Strukturfaktor wurde für jede Methode anders interpretiert, was den Hauptunterschied zwischen den meisten Auswertungsmethoden darstellt. Die Konstante für alle diese Methoden bleibt dabei gleich:

$$8\pi K = \frac{32\pi^3 n_0^2}{\lambda^4} \quad (76)$$

Worin

$n_0$	- Brechungsindex des reinen Lösungsmittels (Toluol 1,49827)
$\lambda$	- Die Wellenlänge des Laserstrahls (633 nm).

*Debye* und *Bueche* <sup>[5]</sup> untersuchten Polymerlösungen, die eine sehr scharfe Zweiphasenstruktur aufwiesen. Die Bedingung für diese Polymerlösungen war eine scharfe Grenze zwischen den Phasen des Lösungsmittels und des Polymergels. Für solche Lösungen haben *Debye* und *Bueche* folgenden Formfaktor gefunden:

$$F(q) = \frac{1}{\left(1 + q^2 \xi_{DB}^2\right)^2} \quad (77)$$

Mit

$\xi_{DB}$	- <i>Debye-Bueche</i> -Korrelationslänge.
------------	---

Werden Gleichung (73) und (74) in die Gleichung (30) eingesetzt, so erhält man die im Kapitel Theorie eingeführte *Debye-Bueche* Gleichung (36).

Bei *Guinier* wird angenommen, dass Bereiche mit hoher und niedriger Fluktuation im Brechungsindex nicht miteinander korrelieren und der Gaußschen Verteilung unterliegen <sup>[32, 35-36, 40, 59]</sup>. Voraussetzung dafür ist die kugel- oder zylindersymmetrische Form der Teilchen <sup>[70]</sup>, die untereinander mit

langen Ketten verbunden sind. Deswegen nimmt bei Guinier der Formfaktor einen der Gaußschen Funktion ähnlichen Ausdruck an:

$$F(q) = \exp(-\xi_{Gu}^2 q^2) \quad (78)$$

Mit

$\xi_{Gu}$  - Guinier-Korrelationslänge.

Mit halbverdünnten und konzentrierten Lösungen und mit den kritischen Phänomenen bei der Entmischung war auch *Zernike* beschäftigt, noch bevor *Debye* seine Theorie von der mehrfachen Streuung entwickelte. Erst später hat *Ornstein* die Ergebnisse von *Zernike* noch einmal überarbeitet und den gesuchten Formfaktor modifiziert. Dieses wurde in einfacher Form mit der *Lorenz-Funktion* beschrieben und hat für die Lösungen bei der Entmischung folgende Form [32, 35-36, 40, 59, 71-72].

$$F(q) = \frac{1}{(1 + q^2 \xi_{OZ}^2)} \quad (79)$$

Mit

$\xi_{OZ}$  - Ornstein-Zernike-Korrelationslänge.

Die Betrachtung von *Ornstein* und *Zernike* liegt jedoch einem anderen Model zu Grunde. Sie betrachteten die Partikel der Lösungsbestandteile als eine Verteilung in einander. Durch einfache Multiplikation der Korrelationsfunktion (Gl. (35)) mit dem Faktor  $1/r$  erhält man die räumliche Verteilungsfunktion der Teilchen-Teilchen Korrelationen in einer homogenen Matrix. Dieses beschreibt die Vorstellung von einer kritischen Lösung.

Durch Einsetzen und Umformen der Gleichungen (75) und (76) in Gleichung (30), so dass sich eine Gradengleichung ergibt, erhält man die folgende Tabelle der Auswertungsmethoden (Tab. 4):

Tab. 4 Vergleich der Auswertungsmethoden:  $R_0$  - Streuung bei dem Winkel  $0^\circ$ .

Streuungsfunktion	Gradengleichung	Auftragung	Korrelationslänge, $\xi$	$\langle \eta^2 \rangle$
<i>Debye-Bueche</i>	$\frac{1}{\sqrt{R_E}} = \frac{1}{\sqrt{R_0}} + \frac{1}{\sqrt{R_0}} \cdot \xi^2 q^2$	$1/\sqrt{R_E(q)}$ gegen $q^2$	$\sqrt{\frac{m}{b}}$	$\frac{1}{K\sqrt{m^3b}}$
<i>Guinier</i>	$\ln(R_E(q)) = \ln(R_0) - \xi^2 q^2$	$\ln(R_E(q))$ gegen $q^2$	$\sqrt{ m }$	$\frac{\exp b}{K\sqrt{ m^3 }}$
<i>Ornstein-Zernike</i>	$\frac{1}{R_E} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_0} \cdot \xi^2 q^2$	$1/R_E(q)$ gegen $q^2$	$\sqrt{\frac{m}{b}}$	$\frac{1}{K} \cdot \sqrt{\frac{b}{m^3}}$

Der Vergleich zeigt, dass sich *Debye-Bueche* am meisten von den zwei anderen Methoden unterscheidet. Für die kleineren Winkel ( $q \rightarrow 0$ ) geht *Ornstein-Zernikes* Gleichung für die Streuung in die Gleichung von *Guinier* über. Der Unterschied der *Debye-Bueche* Methode wird durch einen konstanten Faktor ausdrucksfähig. Dabei gelten folgende Annäherungen:

$$\xi_{Gu} \cong \xi_{OZ} \cong \sqrt{2} \xi_{DB} \quad (80)$$

$$\langle \eta_{Gu}^2 \rangle \cong \langle \eta_{OZ}^2 \rangle \cong \sqrt{2^3} \langle \eta_{DB}^2 \rangle \quad (81)$$

Alle drei Methoden wurden bei einer ganzen Reihe von Proben getestet um herauszufinden, welche der drei optimal für die Auswertung der Lichtstreuendaten passt. Da bei den Messungen ein großer Unterschied in der Streuung zwischen blauen und durchsichtigen Proben bestand, mussten alle drei oben beschriebenen Methoden für jede Probe überprüft werden, um herauszufinden, welche Streuefunktion optimal für die Auswertung der Lichtstreuendaten geeignet ist.

Schließlich erwies sich die Streuefunktion nach *Debye-Bueche* Methode als die beste Methode für die Auswertung der Lichtstreuendaten poröser Polymere. Zwar lieferte sie in einem Bereich der stark streuenden (blauen) Proben nicht auswertbare Daten (siehe unten), jedoch können auch die Methoden nach



*Guinier* und *Ornstein - Zernike* für diesen Fall nicht herangezogen werden. Für diese – durch keine der drei Methoden auswertbare – Proben muss eine weitere Methode entwickelt werden.

## 4.2 SLS und Auswertung nach Debye-Bueche

### 4.2.1 Mit FRP hergestellten Proben

Zu Beginn der Arbeit wurde die Variation der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches sukzessive untersucht, um einen detaillierten Einblick in die mikro- und makroskopischen Veränderungen zu erhalten, die dabei im Polymer ablaufen. Es wurden eine große Reihe aus insgesamt 45 Proben hergestellt, dabei wurde die Menge an n-Decanol von Probe zu Probe von 0 Vol.% bis 100 Vol.% (von 0 bis 8,8 mL) um jeweils 0,2 mL erhöht. Entsprechend wurde für 1,3-Butandiol in umgekehrter Reihenfolge vorgegangen, da die Gesamtmenge an Lösungsmittel konstant gehalten wurde.

Zunächst werden die allgemeinen Ergebnisse der *Debye-Bueche*-Auftragung betrachtet, in dem man den Verlauf der Steigung (Abb. 29) und des Achsenabschnittes (Abb. 28) verfolgt.

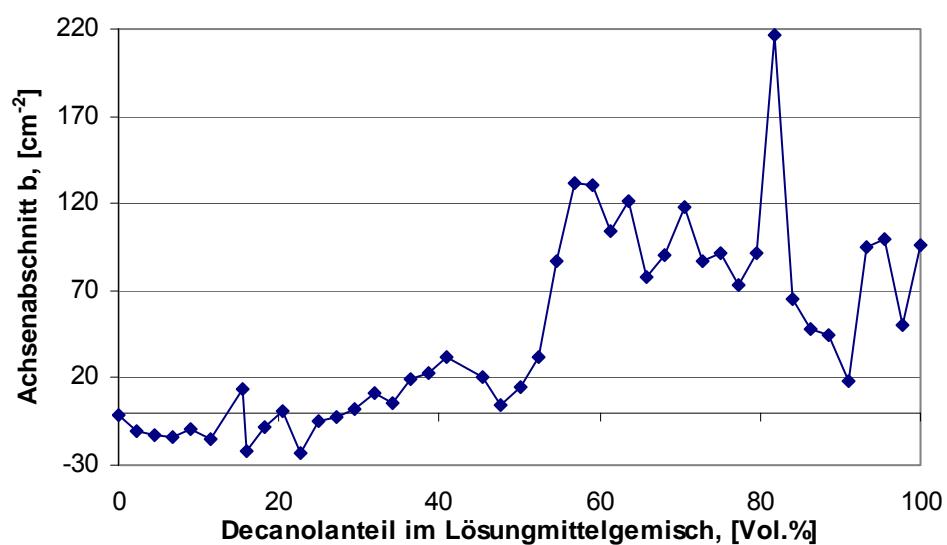


Abb. 28

Verhalten des Achsenabschnitts der gesamten Versuchsreihe

Aus der Auftragung des Achsenabschnitts in Abhängigkeit von der Konzentration des für das Polymer guten Lösungsmittels (Abb. 28), ist ersichtlich, dass es vier verschiedene Bereiche gibt, die ihr eigenes charakteristisches Verhalten zeigen:

1. Der erste Bereich liegt zwischen 0-30 Vol.% n-Decanol im Lösungsmittelgemisch. In diesem Bereich ist der Achsenabschnitt mit zwei Ausnahmen nur negativ und macht damit die *Debye-Bueche*-Methode mathematisch unzugänglich (wenn man den realen Anteil der Zahlen betrachtet) und damit die Auswertung unmöglich.
2. Bereich zwei befindet sich zwischen dem nicht auswertbaren und dem Übergangsbereich (30-50 Vol.% an n-Decanol). Hier steigt der Achsenabschnitt der Kurven leicht an, fällt aber kurz vor dem metastabilen Bereich wieder ab. Es wird deutlich, dass sich die Eigenschaften der Polymere im mikroskopischen Bereich auch beim Annähern zum Übergang in einen anderen Phasenzustand verändern.
3. Bereich drei wird als Übergangsbereich (50-60 Vol.% n-Decanol) bezeichnet, in dem das Polymer im Gleichgewicht zwischen gelöstem und ausgefallenem Zustand während der Polymerisation steht. In diesem Bereich steigt der Achsenabschnitt bei der Annäherung zum Bereich der strengen Homogenität sehr schnell an und fällt kurz vor dem Übergang in die homogene Phase wieder leicht ab. Demnach erreicht der Achsenabschnitt im Übergangsbereich seinen maximalen Wert. Dieses bedeutet eine umgekehrte Auswirkung auf die Korrelationslänge (steht im Nenner in der Gl. 41), bei der es in diesem Bereich ein Minimum geben muss, falls die Inhomogenität nicht zu stark ansteigt.
4. Der vierte Bereich ist der Bereich der homogenen Phase bei der Polymerisation (60-100 Vol.% n-Decanol). Hier fällt der Achsenabschnitt ab und schwankt stark. Bevor der Übergang zu einem reinen guten Lösungsmittel für das Polymer stattfindet, steigt der Achsenabschnitt wieder an.

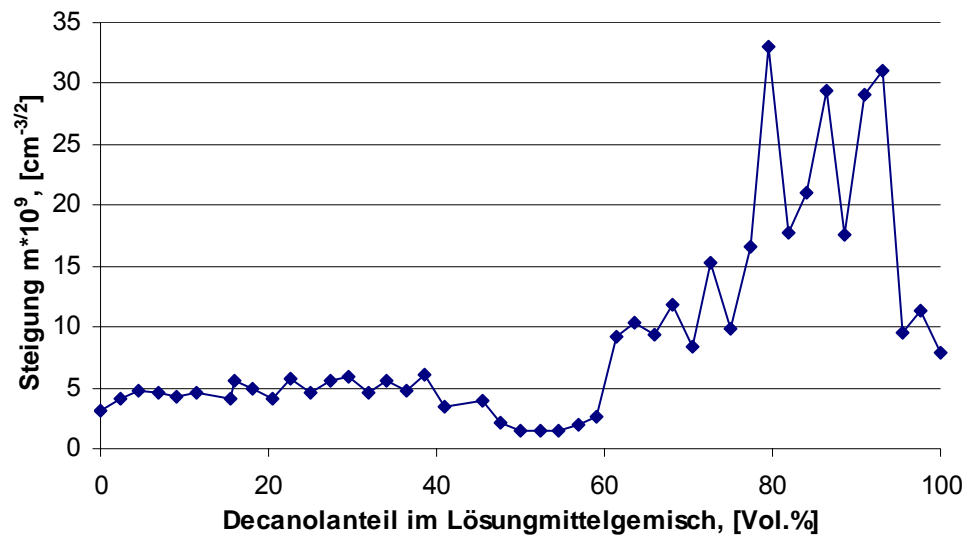


Abb. 29 Verhalten der Steigung der Versuchsreihe

Betrachtet man nun die Steigung (Abb. 29) der *Debye-Bueche*-Kurven, sieht man, dass sich die Steigung der *Debye - Bueche* - Geraden deutlich anders verhält. Auch hier kann der Kurvenverlauf in vier Bereiche unterteilt werden, die aber teilweise ganz andere Bedeutung haben:

1. Der erste Bereich erstreckt sich von 0 Vol.% bis 50 Vol.% des n-Decanols im Lösungsmittelgemisch. In diesem Bereich bleibt die Steigung weitestgehend konstant. Nur beim Übergang aus dem reinen nicht guten Lösungsmittel (1,3-Butandiol) für das Polymer in den Bereich mit ansteigendem Anteil an gutem Lösungsmittel (n-Decanol) erhöht sich die Steigung minimal bis ein konstanter Wert erreicht ist (5 in der Abbildung 29). Beim Übergang aus der inhomogenen Phase in den Übergangszustand nimmt die Steigung wieder kleinere Werte an.
2. Bereich zwei stimmt mit dem Übergangszustand überein. Hier erreicht die Kurve, wie schon beim Achsenabschnitt, sein Minimum. Vergleicht man die beiden Kurvenverläufe in diesem Bereich (Abb. 49-50), so muss man bei der Korrelationslänge (Gl. 41) ein Minimum zwischen 50 und 60 Vol.% an n-Decanol im Lösungsmittelgemisch erwarten.
3. Bereich drei erstreckt sich zwischen 60 und 78 vol.%. Hier tritt ein schneller Anstieg auf, der durch einen Phasenübergang (aus dem Übergangsbereich in den homogenen Bereich) bedingt ist, danach steigt die Steigung sehr träge an und schwankt dabei stärker als zuvor.

4. Der vierte Bereich bildet den Abschluss (78 vol.% - 100 vol.%). In diesem Bereich nimmt die Steigung hohe Werte an und schwankt dabei sehr stark bis sie schließlich wieder, bei der Annäherung zum reinen Lösungsmittel für das Polymer, stark abfällt. Dabei muss angemerkt werden, dass die Steigung ein Maximum durchläuft (80 vol.% n-Decanol), das sehr genau mit der Grenze des Übergangsbereiches mit dem homogenen Bereich nach der Abkühlung übereinstimmt. Hier kann man sehen, dass nicht nur die Phasenübergänge bei der Synthesetemperatur einen Einfluss auf die Streuung haben, sondern auch die Phasenübergänge bei der Messtemperatur.

Nun werden auch die für das Netzwerk charakteristischen Größen betrachtet. Das Verhalten der Korrelationslänge wird in Abbildung 30 und die mittlere Fluktuation des Brechungsindex in Abbildung 31 dargestellt.

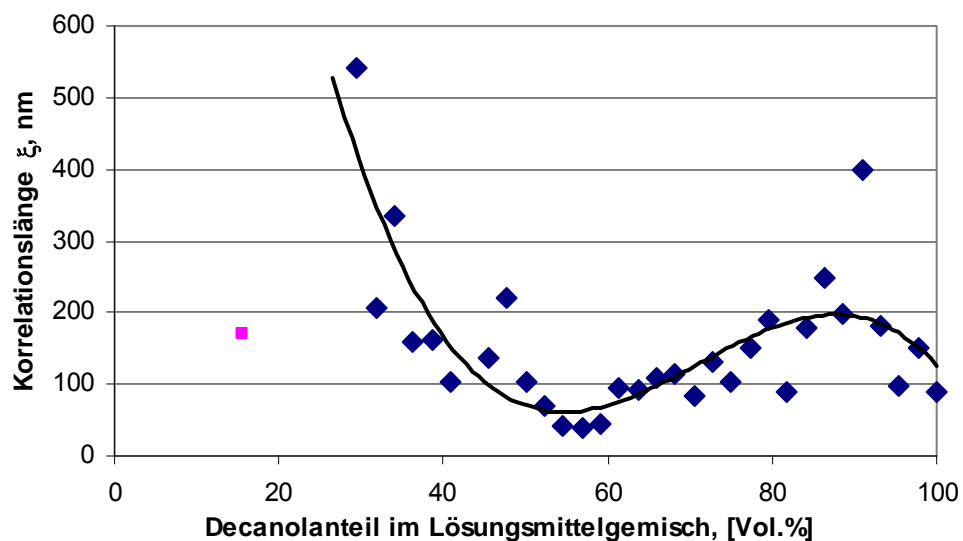


Abb. 30 Verhalten der Korrelationslänge in der Versuchsreihe

Wenn man das Verhalten der Korrelationslänge (Abb. 30) betrachtet, wird man wieder die charakteristischen Bereiche finden. Diese Bereiche sind: 0-30 Vol.%, 30-50 Vol.%, 50-60 Vol.% und 60-100 Vol.% n-Decanol im Lösungsmittelgemisch.

Im ersten Bereich ist die Korrelationslänge aufgrund der mathematisch nicht realisierbaren Auswertung unzugänglich. Hier ist der Anstieg der Streuung mit

Verkleinerung des Beobachtungswinkels so groß, dass die Auswertung nach *Debye-Bueche* oder nach anderen Methoden aus rein mathematischer Sicht scheitert.

Im zweiten Bereich fällt die Korrelationslänge von sehr großen Werten (550 nm) sehr schnell zu kleineren Werten (100 nm) ab, knickt dabei kurz vor dem Übergangsbereich jedoch wieder ab. So deutet sich der Phasenübergang an.

Im dritten Bereich sinkt die Korrelationslänge weiter bis zu einem Minimum und steigt dann wieder an (etwa bei 56 Vol.% n-Decanol im Lösungsmittelgemisch). Also werden die Vermutungen, die beim Vergleich der Abbildungen 28-29 gemacht wurden, hiermit bestätigt – die Korrelationslänge hat ihr Minimum mitten im Übergangsbereich. Vermutlich sogar exakt dort, wo die Binodale der Mischungslücke des Gemisches bei der Polymerisation verläuft. Der gesamte Bereich ist der Bereich des metastabilen Zustandes, wo das Gleichgewicht zwischen einer homogenen Phase und der scharfen Trennung in zwei verschiedene Phasen durch schnelle chaotische Bewegung aufrechterhalten wird.

Im vierten Bereich steigt die Korrelationslänge zuerst langsam und schließlich viel schneller an. Dabei liegt die Grenze zwischen langsam aufsteigendem und schnell aufsteigendem Bereich exakt bei der Grenze, die beim Abkühlen zwischen einem Bereich der leicht trüben Proben und einem homogenen Bereich entstand (80 Vol.% n-Decanol im Lösungsmittelgemisch). Dieser Anstieg kann wie folgt erklärt werden: Da die Menge an einem für das Polymer guten Lösungsmittel (n-Decanol) immer größer wird, wird auch der Zeitpunkt der Entmischung immer weiter an das Ende der vollständigen Polymerisation verschoben. Dieses führt dazu, dass die Polymermicellen immer größer werden, bevor sie vernetzt werden. Diese Verbindungsstellen werden weiter voneinander entfernt und bilden wiederum Punkte mit stärkster Streuung. Deswegen ist die Korrelationslänge in diesem Bereich so groß. Nachdem die Korrelationslänge ihr Maximum erreicht hat (bei 91 Vol.%), sinkt sie wieder bis auf 90 nm bei einem reinen guten Lösungsmittel für das Polymer. Interessanterweise liegt dieser Wert nicht weit von dem Mittelwert (154 nm) der Korrelationslänge für den ganzen auswertbaren Bereich entfernt.

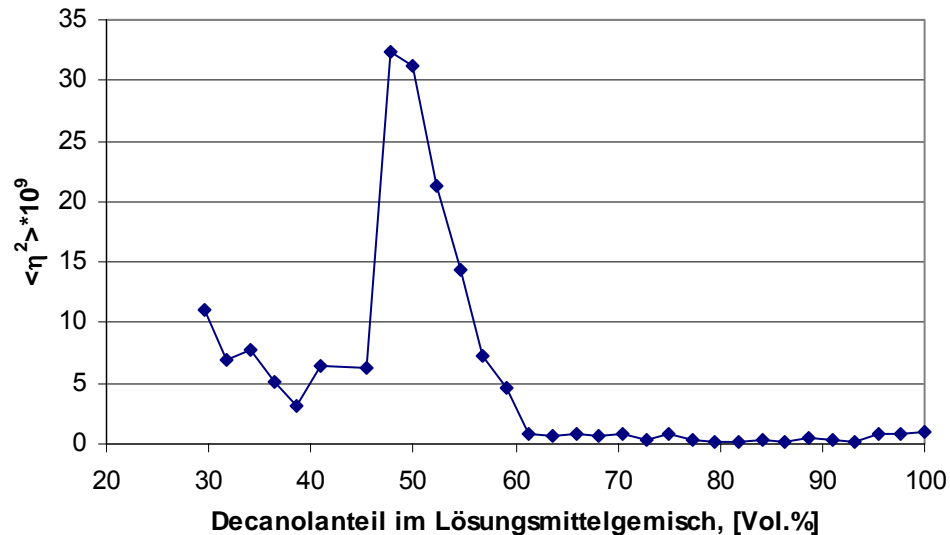


Abb. 31 Konzentrationsfluktuation in Polymeren der Versuchsreihe

Formal kann man im Verlauf der Inhomogenität (Abb. 31) die gleichen vier Bereiche eingrenzen. Diese befinden sich bei 0-30 Vol.%, 30-50 Vol.%, 50-60 Vol.% und 60-100 Vol.% n-Decanol im Lösungsmittelgemisch.

Der erste Bereich ist – wie schon bei der Korrelationslänge – ein nicht zugänglicher Bereich für die Auswertungsmethoden.

Im zweiten Abschnitt sinkt die Inhomogenität, wie erwartet, mit steigendem Anteil an einem guten Lösungsmittel (n-Decanol) für das Polymer. Also steigt die Ordnung in der Verteilung des ausfallenden Polymers, wenn die Konzentration des n-Decanols steigt.

Der dritte Bereich weist einen sprunghaften Anstieg in der Inhomogenität auf, wenn ein Wechsel aus einem strengen inhomogenen Bereich in einen Übergangsbereich (bei der Synthese) erfolgt. Also führt die langsame Keimbildung zum starken Anstieg in der Inhomogenität im Polymer. Mit weiterem Anstieg der Konzentration des n-Decanols sinkt die Fluktuation in der Konzentration stark ab bis der Übergang in die rein homogene Phase erfolgt.

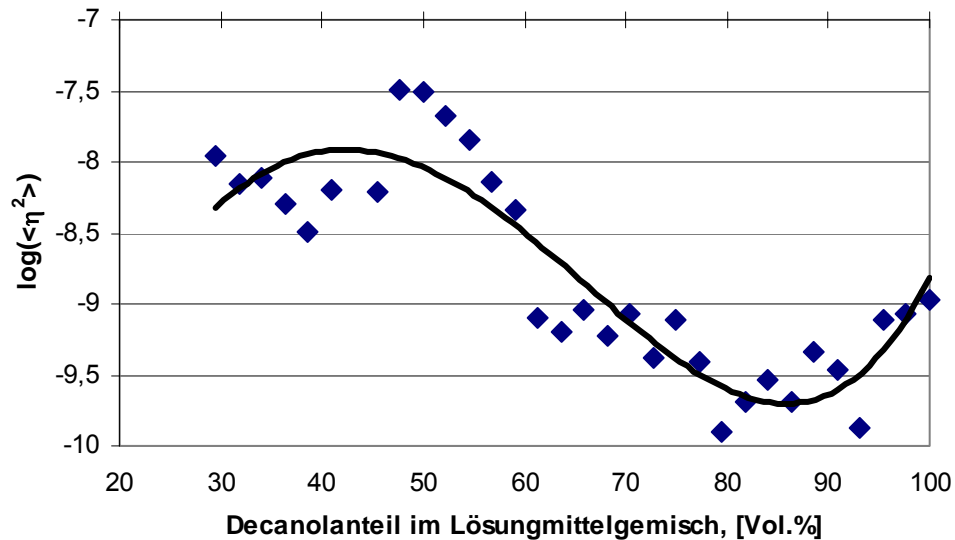


Abb. 32 Logarithmische Auftragung der Inhomogenität gegen die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches

Im vierten Bereich verhält sich die Inhomogenität, bis auf den Bereich zwischen 80 Vol.% und 100 Vol.% annähernd konstant (Abb. 32). In diesem Abschnitt erfolgt ein Sprung in der Inhomogenität bei etwa 80 Vol.%. Diese Beobachtung stimmt exakt mit dem Übergang zwischen dem Übergangsbereich und dem homogenen Bereich nach der Abkühlung überein. Im Anschluss steigt die Inhomogenität wieder auf das gleiche Niveau, wie vor dem Sprung und verhält sich weiter mit leichten Schwankungen konstant. Erst kurz vor dem Übergang zum reinen n-Decanol als Lösungsmittel erfolgt ein weiterer kleiner Sprung in der Fluktuation der Konzentration hin zu höheren Werten. Als Fazit lässt sich sagen, dass die Konzentrationsschwankungen im homogenen Bereich annähernd konstant im ganzen Bereich sind.

Die wichtigsten und charakteristischen Veränderungen in den Polymeren wurden festgestellt und an einer anderen Versuchsreihe getestet<sup>[64]</sup>. Diese Reihe enthält die doppelte Menge des Vernetzers, nämlich 5 Vol.% im Monomer. Auch für diese Experimente erfolgt eine ähnliche Aufteilung in vier Bereiche, die sich allerdings wegen der größeren Konzentration an Vernetzungsmonomeren hin zu höheren Konzentrationen an n-Decanol verschoben haben. Dadurch vergrößert sich ein mathematisch unzugänglicher Bereich für die Auswertung und macht eine weitere Erhöhung des Vernetzeranteils sinnlos. Da SLS nicht die einzige Methode war, um die Porosität dieser Polymere zu erforschen, wurde im Folgenden eine weitere

Methode angewendet. Die konfokale Mikroskopie war die Methode, die einen besseren und eindeutigeren Einblick in die Struktur der porösen Polymere verschaffen sollte, auch über die Grenzen hinaus, die bei der SLS auftauchten. Bevor jedoch die Betrachtung unter dem Mikroskop stattfinden konnte, wurde eine andere Synthesemethode bei der Herstellung der porösen Polymere angewendet: ATRP.

### 4.2.2 Mit ATRP syntheseierte Proben

Da die ATRP erst zum Schluss der Arbeit getestet wurde und die aufwendige Aufbereitung der Proben für die Lichtstreuung viel Zeit in Anspruch nahm, wurden nur wenige Proben mit SLS untersucht. Dennoch konnten Ergebnisse generiert werden, die mit den Daten aus den ATRP-Versuchen korrelieren. Allerdings traten unerwartete Schwierigkeiten auf, wenn eine ähnliche Zusammensetzung des Reaktionsgemisches gewählt wurde, wie bei der FRP (Tab. 2):

1. es fand eine vorzeitige Entmischung des Reaktionsansatzes statt. Offensichtlich führte die Zugabe des Kupferkomplexes und des anderen Initiators zur Bildung einer Mischungslücke im Gemisch. Diese Vermutung wurde durch die Zweifarbigkeit der Proben nach der Synthese bestätigt (Abb. 33).
2. in den Vorversuchen wurde festgestellt, dass die Proben einer mehrfachen Extraktion unterzogen werden mussten, bevor sie in der SLS – Apparatur vermessen werden konnten.
3. Das Umquellen in Toluol hat gezeigt, dass die Proben mit hoher Konzentration an n-Decanol in der Reaktionsmischung anders geformt wurden als bei der FRP. Diese Proben sind während des Umquellens zerbröseln (Abb. 33) und konnten nicht für die Lichtstreuung verwendet werden. Die durch Zerbröselung entstandenen Kanten sind unerwünschte Streuzentren, die die Streuung beeinflussen würden.



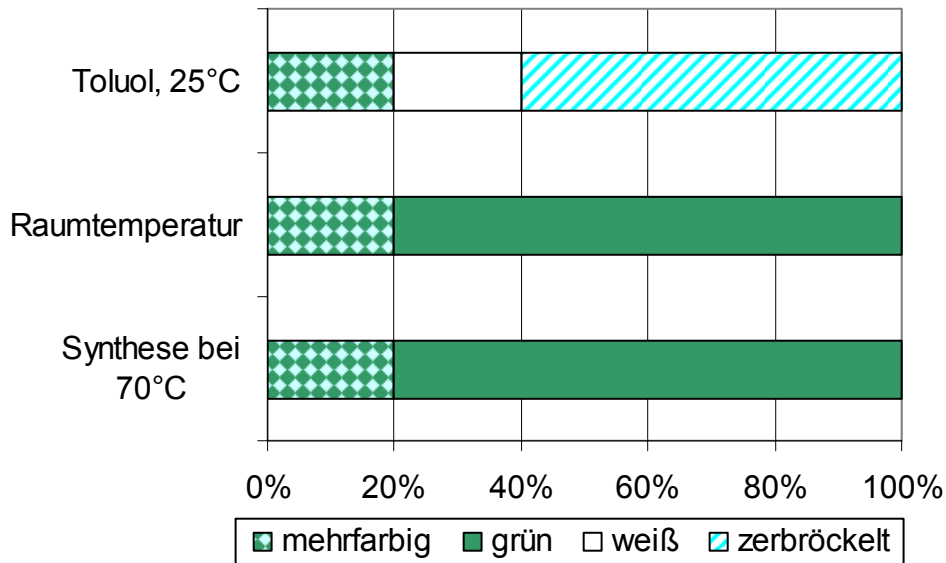


Abb. 33 Aussehen der Proben bei der ATRP

Somit war für die Untersuchung mittels SLS nur ein schmaler Bereich zugänglich. In diesem Bereich wurden die Lichtstreudaten nach der *Debye-Bueche*-Methode ausgewertet. Die Aussagekraft dieser Auswertung war auf Grund der geringen Anzahl an Datenpunkten beschränkt, dennoch konnten Tendenzen festgestellt werden (Abb. 34-35), die mit den Ergebnissen aus den FRP-Versuchen (Abb. 30-32) übereinstimmen.

Da die ATRP sehr langsam verläuft, stellt sich das Gleichgewicht bei der Phasentrennung besser ein. Das führte dazu, dass die Sedimentation ein konkurrierender Vorgang zur Vernetzung wurde. Auch die Mischungslücke wurde definitiv durch die Zusätze in der Reaktion gebildet, da es diese ohne die Zusätze nicht gab. Die Bildung einer Mischungslücke hat dazu geführt, dass sich bei sehr kleinen Konzentrationen an n-Decanol überhaupt keine Poren gebildet haben. Wegen der konkurrierenden Sedimentation und der relativ zur Reaktionsgeschwindigkeit schnelleren Gleichgewichtseinstellung bei der für die Porenbildung relevanten Phasentrennung (zwischen Polymer und dem Rest) während der Polymerisation, bildete sich kein einheitliches Polymer.

Aufgrund dieser schnellen (relativ zur Reaktionsgeschwindigkeit) Einstellung des Gleichgewichts während der Phasentrennung wäre es logisch, dass die gebildeten Poren in den Polymeren deutlich größer sein sollten, als die Poren

in analogen Polymeren, die nach dem FRP - Mechanismus synthetisiert wurden.

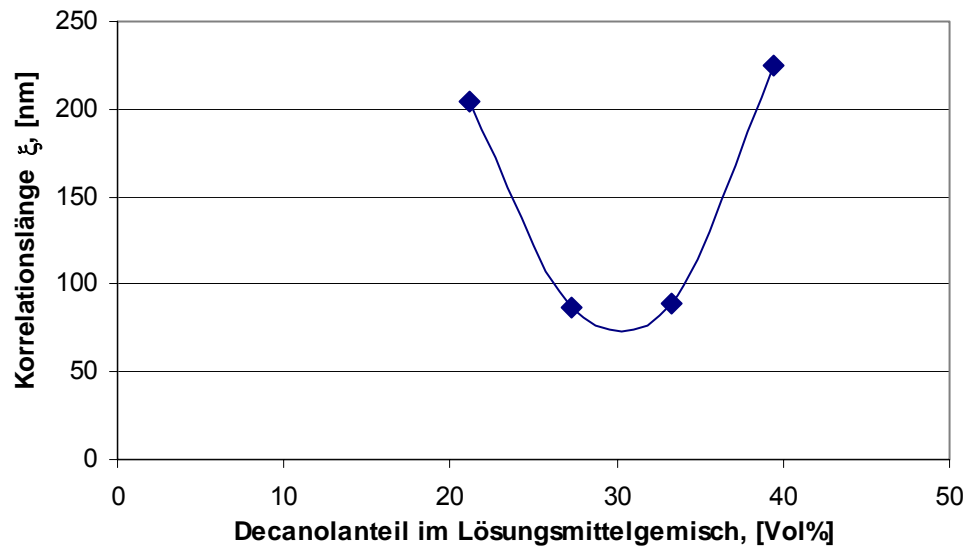


Abb. 34 Verhalten der Korrelationslänge in Abhängigkeit von der Konzentration des n-Decanols

Wenn das Verhalten der Korrelationslänge mit sich ändernder Konzentration an gutem Lösungsmittel betrachtet wurde, waren diese Veränderungen sehr ähnlich mit den in Abb. 30 dargestellten Proben. Selbst die Größenordnungen waren fast identisch: Während die Korrelationslänge bei der FRP zwischen 300 und 100 nm groß wurden, erreichten sie bei der ATRP 250 bis 50 nm. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass sich die Vernetzungspunkte in der Polymermatrix in beiden Fällen (FRP und ATRP) ähnlich verteilt haben. Allerdings konnte daraus keine Schlussfolgerung bzgl. der Anordnung der Poren oder deren Größe in den beiden Polymerarten abgeleitet werden. Folglich lieferte die Korrelationslänge nur Informationen über sehr feine mikroskopische Eigenschaften der Polymermatrix, charakterisierte aber nicht den groben makroskopischen Zustand des Polymers.

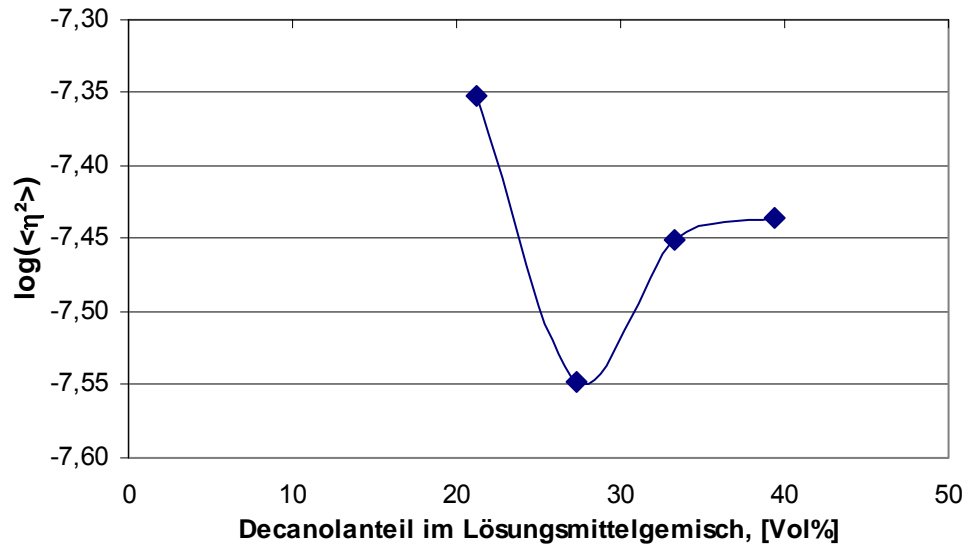


Abb. 35 Verhalten der Inhomogenität in den ATRP – Proben

Bei der Inhomogenität (mittleres Quadrat des Brechungsindex) (Abb. 35) war das Verhalten ein wenig anders, als bei der Korrelationslänge. Bei den Proben aus der FRP lagen die Werte für  $\log(\langle \eta^2 \rangle)$  zwischen -8 und -8,5. Bei der ATRP lagen diese Werte für den gleichen Bereich um eine Ordnung höher, zwischen -7 und -7,5. Das war ein eindeutiges Indiz dafür, dass die Inhomogenität in den mit ATRP synthetisierten Proben viel höher war als die Inhomogenität in den mit FRP hergestellten Proben. Das bedeutet, dass das mittlere Quadrat des Brechungsindex deutlich mehr Informationen über die makroskopischen Zustände im Polymer lieferte, als es die Korrelationslänge tat. Dennoch war diese Information nicht ausreichend, um ein vollständiges Bild des Porenbildungsprozesses zu rekonstruieren. Um dieses Bild zu vervollständigen, wurde eine weitere optische Methode zur Analyse der Porosität schwammartiger Polymere angewendet – die konfokale Fluoreszenzmikroskopie.

### 4.3 Konfokale Fluoreszenzmikroskopie

#### 4.3.1 Mit FRP hergestellten Proben

Ein Blick in das Innere der porösen Polymere lieferte direkte Informationen über die Eigenschaften von Poren: ihre Größe, Form sowie die Verteilung in der Polymermatrix. Deswegen wurde die konfokale Mikroskopie als eine weitere Methode zur Beurteilung über den Aufbau und die Ordnung in schwammartigen Polymeren hinzugezogen. Bevor die eigentliche Anwendung stattfand, mussten noch Experimente durchgeführt werden, damit auch die Mikroskopie eindeutige und aussagekräftige Information liefern konnte (siehe oben). Als beste Methode für die visuelle Unterscheidung der Poren und der Polymermatrix von einander, hatte sich die Fluoreszenzmikroskopie (FCLSM) durchgesetzt.

Dafür wurde eine etwa 1 mm dicke Scheibe aus der Mitte der Probe mit einer Rasierklinge herausgeschnitten und für mindestens 24 Stunden in eine mit Rhodamin B gefärbte n-Decanol – 1,3 Butandiol Mischung (1:1) getaucht. Die Probe wurde vom gefärbten Lösungsmittel leicht abgetupft und auf einem dünnen Objektträger im Schwenktisch eingeklemmt. Danach wurde das Stück der Probe an unterschiedlichen Stellen unter dem Mikroskop betrachtet. Diese Betrachtung wurde in zwei unterschiedlichen Ansichten durchgeführt: im Reflexionsmodus und im Fluoreszenzmodus. Da der Reflexionsmodus keine aussagekräftigen Bilder mit scharfen Differenzen zwischen Polymer und Pore lieferte, wurde die Auswertung allein über die Fluoreszenzbilder geführt.

Schon während der Diplomarbeit wurde festgestellt, dass die während der Synthese durchsichtig gebliebenen Proben keine im Mikroskop sichtbaren Poren hatten (Abb. 36). Diese Proben hatten eine eigenartige und schwer für die Interpretation zugängige Architektur in ihrem Inneren. Der Aufbau des Polymers erinnerte an eine Baumkrone, wobei die langen und verzweigten Polymergebilden den Ästen ähnelten. Die möglichen Poren waren entweder nur kleine Mikrospalten, die durch Verknoten und Verhaken der Ketten entstanden waren oder sehr große Poren, die aufgrund der relativ späten Phasentrennung gebildet wurden. Da die Form der Poren sehr außergewöhnlich und die Dimensionen sehr unterschiedlich waren, wurde die Auswertung solcher Proben nicht durchgeführt.

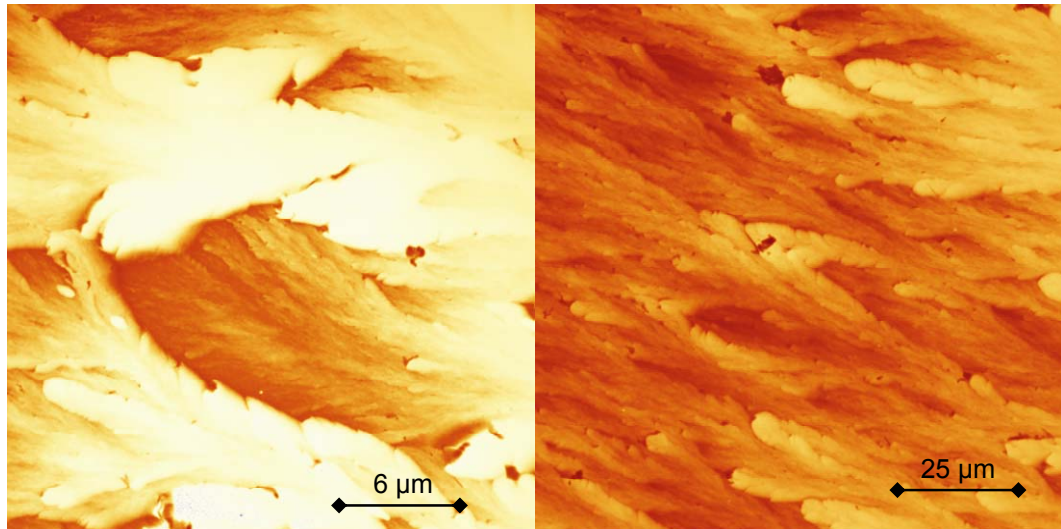


Abb. 36 „Baumkrone“ der durchsichtigen Probe (70,5 Vol.% n-Decanol).

Aus diesem Grund hatte sich die Untersuchung im Wesentlichen auf den Bereich zwischen 0-50 Vol.% n-Decanol im Lösungsmittelgemisch konzentriert. Allerdings ist die FCLSM nicht von der Lichtdurchlässigkeit der Probe abhängig, sie wird lediglich von der Tiefe des Einblickes beeinflusst. Nur die Oberfläche zu vermessen war nicht sinnvoll, da die Poren beim Schneiden deformiert oder beschädigt worden sein könnten. Deswegen wurde für die Messungen bei jeder Probe der in etwa mittlere Bereich – zwischen der Oberfläche (überbelichteter Bereich) und für das Licht kaum zu durchdringende Bereich (dort, wo keinen Kontrast zwischen Pore und Polymermatrix mehr festzustellen war) – ausgewählt.

Die Poren wurden noch zu Beginn der Arbeit mittels Histogramm gemessen, was allerdings sehr subjektiv und nur bei großen Vergrößerungen möglich war. Erst als das Messprogramm „Q-Win“ von Leica Microsystems freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde, konnten Poren in größeren Mengen und bei unterschiedlichen Vergrößerungen gemessen werden.

Zunächst stellte sich die Frage, welche Größen der Poren dazu führten, dass die Auswertung der Lichtstreudaten unmöglich wurde. Dafür wurde eine frische Serie von Proben im Bereich zwischen 0 und 25 Vol. % n-Decanol im Lösungsmittelgemisch hergestellt und mit FCLSM untersucht (Abb. 37).

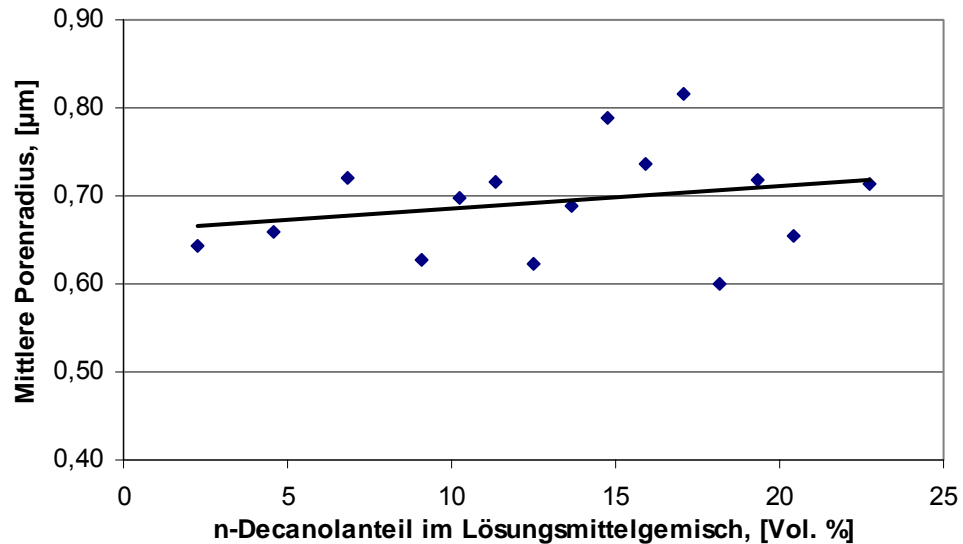


Abb. 37 FCLSM – Auswertung für die mit FRP synthetisierten Proben

Am Verhalten der Porenradien war es ersichtlich, dass in diesem Bereich die Veränderung der Konzentration des guten Lösungsmittels für das Polymer einen geringeren Einfluss auf die mittlere Porengröße ausübte. Starke Schwankungen in der Porengröße bestätigten erneut eine erschwerte Kontrolle über die Porengröße auf Grund der unkontrollierten Vorgänge während der FRP. Auch der relativ kleine Anteil des Vernetzers konnte ein Grund für die starke Schwankung von Porenradien sein.

Nur ein leichter Anstieg in der Porengröße deutete darauf hin, dass die Anzahl der größeren Poren bei der Annäherung zum Übergangsbereich (Abb. 19, leicht trübe Proben) anstieg. Die Darstellung der Porenverteilung bei den Proben in Abbildung 38 untermauerte diese Vermutung.

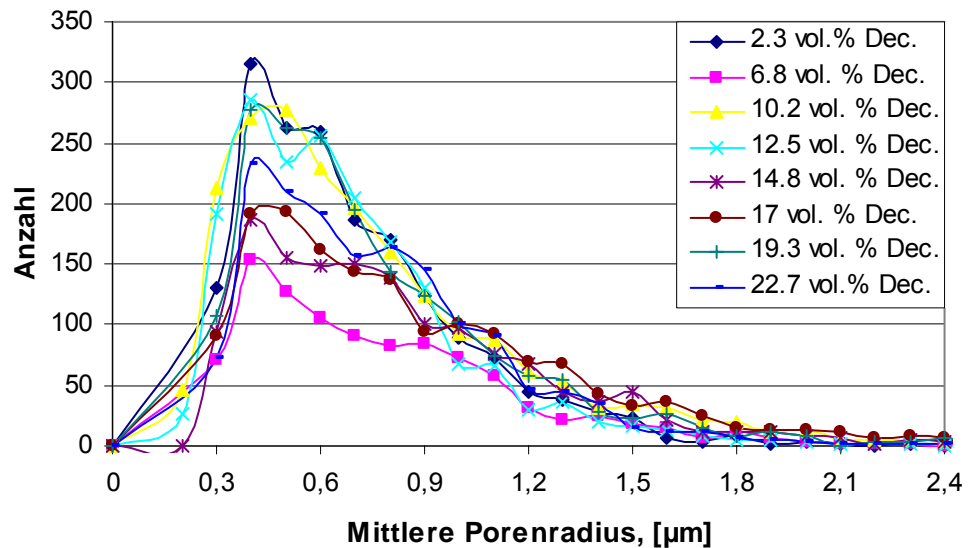


Abb. 38 Porenverteilung für die mit FRP synthetisierten Proben

An der Entwicklung der Porenverteilung ließ sich feststellen, dass die Anzahl der großen Poren ( $r > 1 \mu\text{m}$ ) kontinuierlich anstieg, aber die Anzahl der kleinen Poren von Probe zur Probe sehr stark variierte. Dies war außerdem ein Indiz dafür, dass die tatsächliche Kontrolle über die Porengröße allein durch die Variation der Zusammensetzung des Lösungsmittels sehr erschwert ist. Zumindest trifft es für die Polymere mit einer schwach vernetzten Struktur zu.

Die von *Frechet* und *Svec* eingesetzte Konzentration der Monomere insgesamt wurde zu Beginn der Versuchsreihe halbiert (Tab. 2). Deswegen wurde im nächsten Schritt die Konzentration der Monomere langsam an die des Originals angenähert, um die Veränderungen in den Porengrößen besser beobachten zu können (Abb. 39). Dies wurde bei der statischen Lichtstreuung (SLS) unmöglich, weil sich die Trübe – auch durch Umquellen in Toluol – nicht aus den Proben verdrängen lies.

Um die Veränderungen bei den Poren in Abhängigkeit der Monomerkonzentration zu beobachten, mussten alle anderen Parameter unverändert bleiben. Die Konzentration des Vernetzers im Monomer wurde für alle Proben bei 2,3 Vol. % und die Konzentration des n-Decanols im Lösungsmittelgemisch bei 9,1 Vol. % beibehalten.

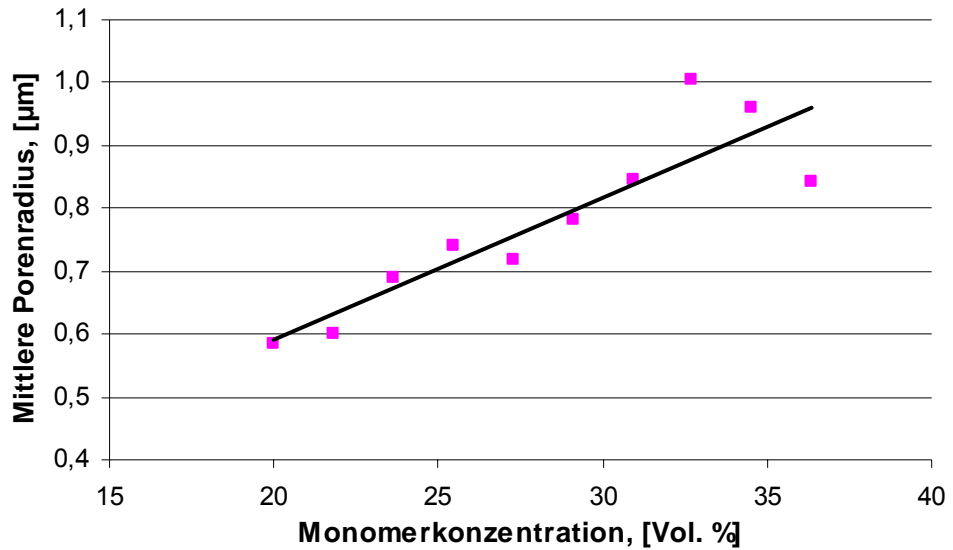


Abb. 39 Veränderung der Poren mit steigender Monomerkonzentration bei FRP (9,1 Vol. % n-Decanol im LöMi und 2,3 Vol. % Vernetzer im Monomer)

Es wurde festgestellt, dass die Erhöhung der Konzentration an Monomeren in der Reaktionsmischung einen deutlich größeren Einfluss auf die Porengröße hat, als es beim Erhöhen des Anteils an n-Decanol in der Lösungsmittelmischung der Fall war. Eine Verdoppelung der Monomerkonzentration bei konstantem Vernetzungsgrad und Zusammensetzung des Lösungsmittels führte fast zu einer Verdoppelung der mittleren Porengrößen. Die Porenverteilung (Abb. 40) bestätigte diese Tendenz: Die Anzahl der größeren Poren stieg langsam an, dabei nahm die Zahl der kleinen Poren ab. Also verringerte sich die Verteilung der Porengröße mit steigender Monomerkonzentration.



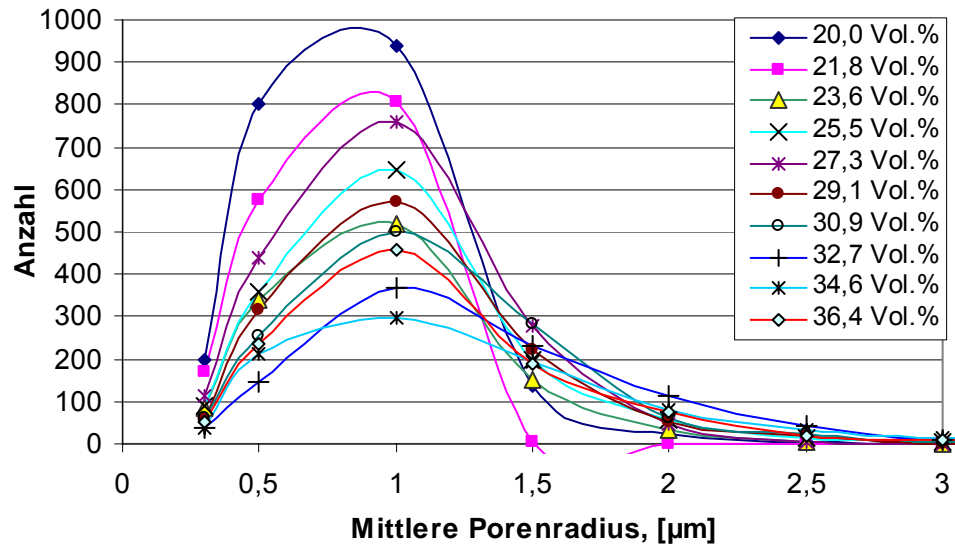


Abb. 40 Veränderung der Porenverteilung bei den Proben aus Abb. 39

Allerdings war der Anteil der Vernetzungsknoten bei 2,3 Vol.% Vernetzer im Monomer relativ gering und der Anteil des unverzweigten Polymers sehr groß. Weiterhin ist in den vernetzten Segmenten die Liophobie viel ausgeprägter als in den unverzweigten Segmenten, so werden die vernetzten Segmente schneller ausgefällt als die unverzweigten. Dies kann man sich an einem Kugelmodell besser vorstellen: wenn man kleine Kugeln als vernetzte Segmente und größere Kugeln als unvernetzte Segmente darstellt. Folglich werden auch die Poren zwischen zwei vernetzten Segmenten viel kleiner als die Poren zwischen zwei unverzweigten oder einem unverzweigten und einem vernetzten Segment. Demnach müssten die Poren beim Erhöhen der Vernetzerkonzentration kleiner werden. Um das zu bestätigen wurden noch zwei Reihen der Synthese durchgeführt. Der Anteil des Monomers wurde ähnlich variiert, dabei wurde aber die Konzentration des Vernetzers zunächst auf 18,2 Vol. % und anschließend auf 38,0 Vol. % im Monomer erhöht (Abb. 41).

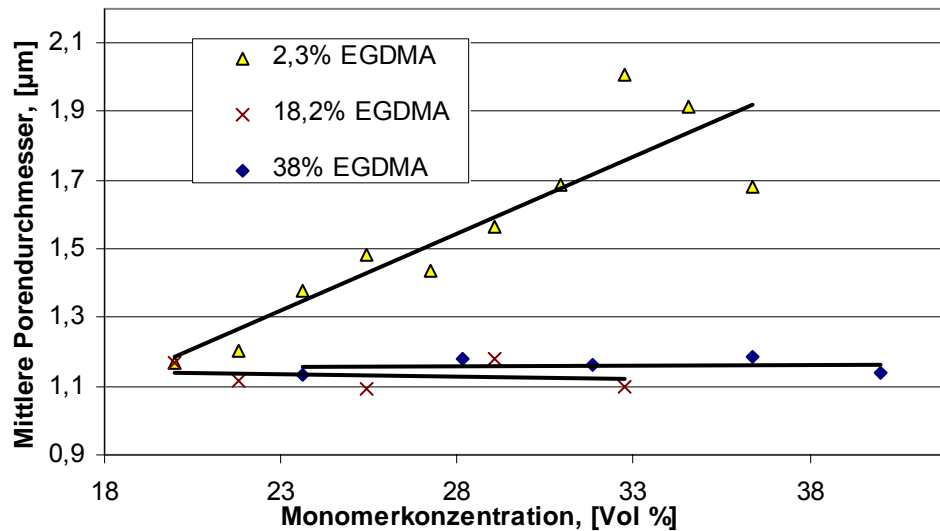


Abb. 41 Veränderung der Poren mit steigender Monomerkonzentration für FRP (9,1 Vol. % n-Decanol im Lösungsmittelgemisch) für 2,3 ; 18,2 und 38 Vol. % Vernetzer in der Monomermischung.

Die Auftragung in Abbildung 41 zeigte, dass die Erhöhung der Konzentration des Vernetzers zu einer konstanten Porengröße führte. Daraus folgt, dass bei hoher Vernetzung die Monomerkonzentration keinen Einfluss auf die Porenbildung hat. Also ist die Phasentrennung bei hohem Vernetzungsgrad während der Polymerisation eine der wichtigsten treibenden Kräfte bei der Porenbildung.

Auch die Porenverteilung (Abb. 42) bestätigt, dass die Poren bei hoher Vernetzerkonzentration – trotz Erhöhung des Monomeranteils in der Reaktionsmischung – identisch bleiben. Das ist ein Indiz dafür, dass die Architektur der schwammartigen Polymere bei hoher Vernetzung ein deutlich konstanteres Muster aufweist.

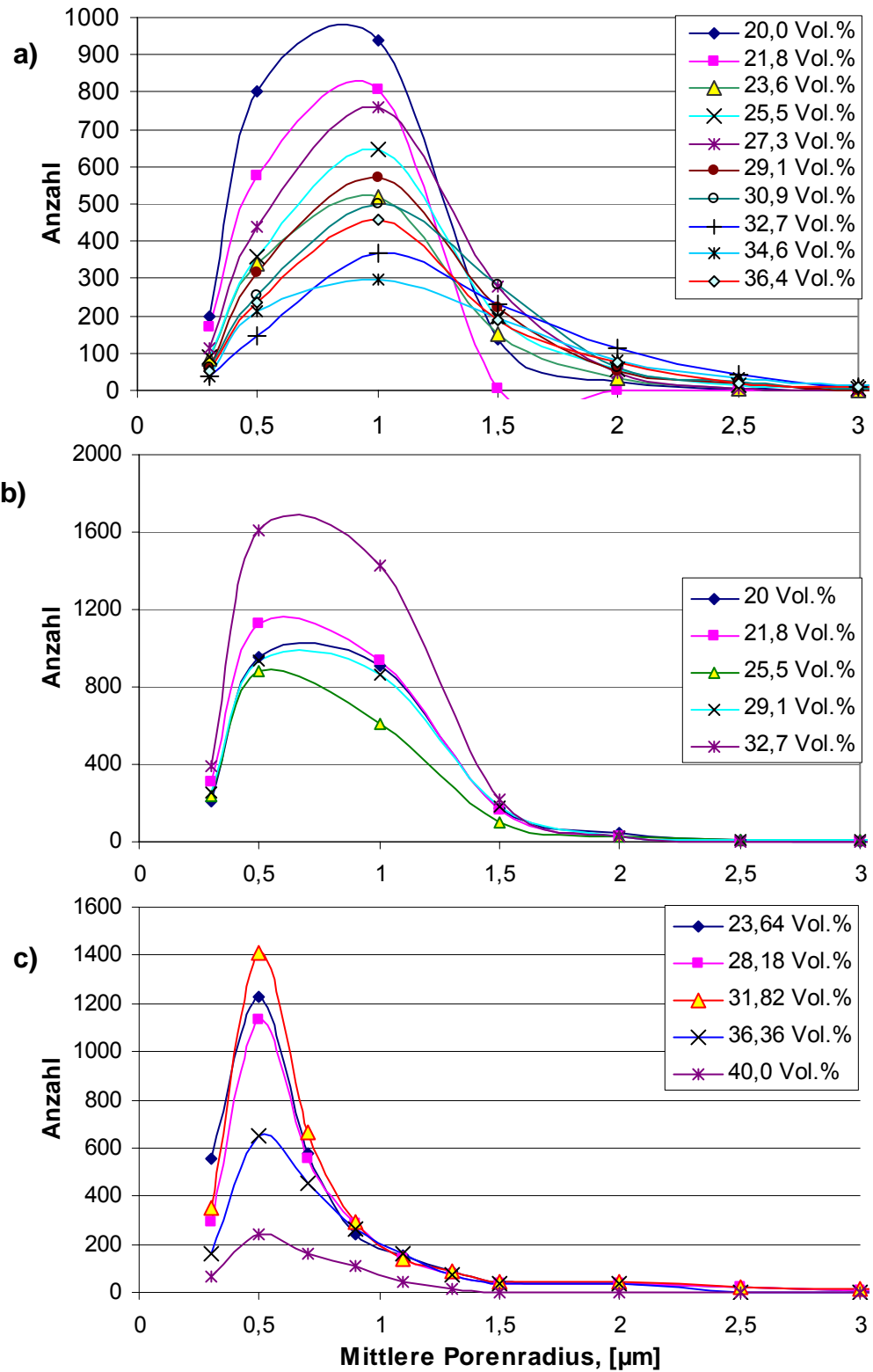


Abb. 42

Veränderung der Porenverteilung bei unterschiedlichen (unten) Vernetzerkonzentrationen im Monomergemisch in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration im Reaktionsgemisch

**a)** bei 2,3 Vol. %, **b)** 18,2 Vol. % und **c)** 38,0 Vol. % Vernetzer im Monomergemisch

In weiteren Versuchen konnte die oben aufgestellte Vermutung über die Verkleinerung der Poren mit Erhöhung der Vernetzerkonzentration in diesem Zusammenhang nicht bestätigt werden. Bei 20 Vol. % Monomer sind die Poren absolut identisch, sowohl bei 2,3 Vol. % (Abb. 42 a) Vernetzer, als auch bei 18 Vol. % (Abb. 42 b) und 38 Vol. % (Abb. 42 c) Vernetzer im Monomer. Um ein eindeutiges Bild zum Einfluss des Vernetzers auf die Porengröße zu bekommen, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Monomerkonzentration (20 % vom Gesamtvolumen der Reaktionsmischung), sowie n-Decanolanteil (9,1 Vol. % im Lösungsmittelgemisch) konstant waren (Abb. 43).

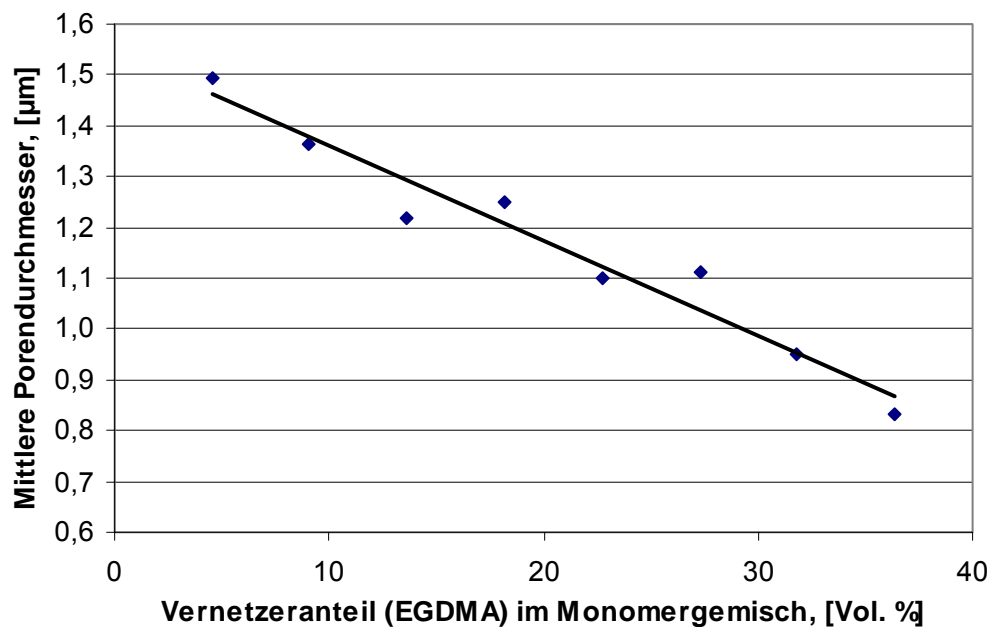


Abb. 43                      Veränderung der Porengröße bei Erhöhung der Vernetzerkonzentration in der Monomermischung

Wie aus Abbildung 43 ersichtlich ist, hatte sich die Vermutung, dass das häufige Vernetzen während der Polymerisation die Poren schrumpfen lässt, eindeutig bestätigt. Stärkere Vernetzung wird angewendet, um die porösen Polymere widerstandsfähig gegen die durch Pumpen erzeugten Druckverhältnisse während der Chromatographie zu machen. Allerdings sind die Poren in solchen stark vernetzten Polymeren klein.

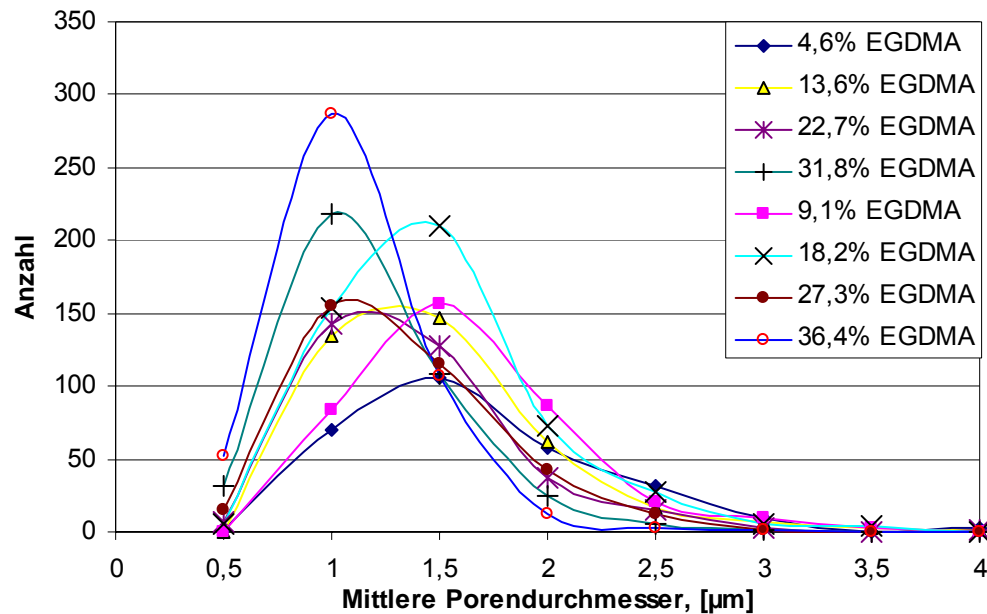


Abb. 44 Veränderung der Porenverteilung bei Erhöhung der Vernetzerkonzentration in der Monomermischung.

Betrachtet man die Porenverteilung (Abb. 44), so stellt man ebenso eine eindeutige Verschiebung der Poren zu kleineren Größen fest. Auch die allgemeine Breite der Verteilung wurde durch Erhöhung der Vernetzerkonzentration geringer. Dies war ein Beweis dafür, dass die Struktur der Polymere geordneter wurde, wenn der Vernetzungsgrad sehr hoch war.

Die Unterschiede in den Ergebnissen bestätigten erneut, dass die Reproduzierbarkeit bei der FRP sehr gering ist. Deswegen wurden alle Experimente mit FRP nur in einer Charge gemacht, was die Anzahl der Proben beschränkte.

Während dieser Experimente wurde die Vielseitigkeit der FCSLM bei den Untersuchungen von porösen Polymeren besonders deutlich. Im Unterschied zu der SLS muss das Licht nicht die komplette Dicke der Probe passieren, um Informationen über die Inhomogenität in der Probe zu liefern. Es reichen bereits wenige Mikrometer um eindeutige visuelle Informationen über das Polymer erkennbar zu machen. Auch die Flexibilität der Probe, die durch den Schwenktisch gegeben ist, hat einen großen Vorteil gegenüber der SLS. Bei der Lichtstreuung kann nur ein einziges Volumen der Probe vermessen werden, während bei der FCSLM jede Stelle der Probe vermessen werden konnte. Auch der aufwendige Lösungsmittelaustausch blieb bei der konfokalen Mikroskopie erspart. Nur das Anbringen des Chromophors in die richtigen

Teile der Probe ist eine Herausforderung, die aber experimentell durchaus lösbar ist.

Nun waren es weiße Polymere, die bisher mittels FCLSM untersucht wurden. Es stellte sich die Frage, ob die konfokale Fluoreszenzmikroskopie auch in die farbigen Polymere einen Einblick verschaffen konnte? Dieser Frage wird im nächsten Kapitel nachgegangen, wo die Charakterisierung der mit ATRP synthetisierten Polymere mittels FCLSM erfolgt.

#### 4.3.2 Proben, die mit ATRP hergestellt wurden

In diesem Kapitel steht eine vom Prinzip her andere Synthesemethode unter Beobachtung – die ATRP, eine kontrolliert/lebende Polymerisation. Es ist bekannt, dass diese Art der Polymerisation sehr langsam verläuft. In diesem Zusammenhang war es wichtig zu klären, wie sich die langsame, aber – sowohl im Ablauf als auch in der Architektur beim Polymerisieren – kontrollierte Synthese auf die Struktur und Verteilung der Poren auswirkt.

Schon bei den SLS-Untersuchungen wurde ein Teil solcher mit ATRP hergestellten Proben präsentiert. Diese Proben wurden analog zu den meisten Proben mit 2,3 Vol. % Vernetzer im Monomer und nur 20 Vol.% Monomer im Reaktionsgemisch hergestellt. Im ersten Schritt wurde versucht die Abhängigkeit der Porenformierung von der Lösungsmittelzusammensetzung zu untersuchen.

Allerdings trat eine unerwartete Phasentrennung bei den kleineren Konzentrationen an n-Decanol auf, die eine ungleichmäßige Verteilung des Metallkomplexes im Gemisch hervorgerufen hat. Unterschiedliche Verfärbungen der Polymere nach der Polymerisation (Abb. 33) waren die Folge. In dem Bereich des Reaktionsgemisches, der eine hohe Konzentration an n-Decanol enthielt wurden die Proben sehr spröde und eine saubere Abtrennung einer Scheibe des Reaktionsproduktes wurde unmöglich. Deswegen konnten von 10 Proben nur 4 untersucht werden, von denen eine zusätzlich aus der Auswertung herausgelassen wurde, da die Poren so groß waren, dass sie kaum ins Bild passten (Abb. 45 a).

Zur Erinnerung: Die abgeschnittenen Scheiben der jeweiligen Proben wurden mit einer Rhodamin B gefärbten n-Decanol - 1,3-Butandiol - Lösung versetzt. Rhodamin B wurde an der Oberfläche des Polymers absorbiert und konnte damit als helle Bereiche im Bild dargestellt werden. Die ohne Rhodamin B verbliebenen Poren wurden als dunkle Flächen abgebildet, da das überschüssige Rhodamin B zusammen mit dem Lösungsmittelgemisch vorsichtig von den Proben abgetupft wurde.

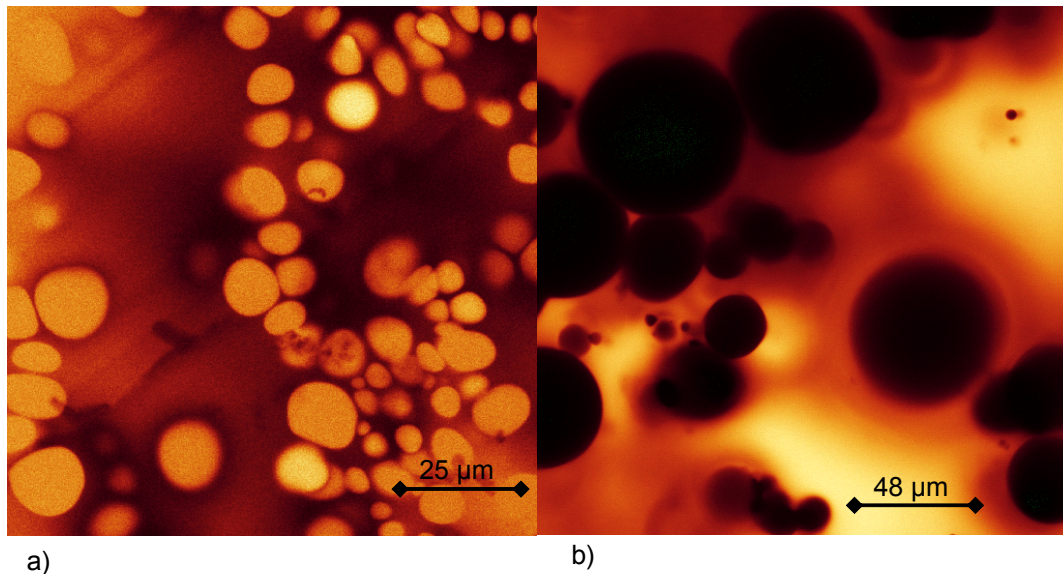


Abb. 45 Die ersten konfokale Fluoreszenzbilder von porösen Proben, die mit ATRP synthetisiert wurden  
a) - mit 40 Vol. % und b) - mit 27,3 Vol. % n-Decanol im Lösungsmittelgemisch

In der Abbildung 45 a) konnte ein anderes Phänomen beobachtet werden: Die Polymerketten waren wie bei einer Bürste an der Wand einer riesigen Pore „befestigt“. Also wuchsen die Ketten auch nachdem die Pore eigentlich schon ausgebildet war. Das ist ein weiterer Beweis dafür, dass die Polymerisation lebend abläuft und sich das Gleichgewicht recht schnell einstellt. So konnte die Phasentrennung relativ schnell ablaufen und führte zu großen Poren, die durch die Oberflächenspannung auch nahezu eine ideale geometrische Form annahmen (Abb. 45 b)).

Aus der Abbildung 46 kann man erkennen, dass die Porengröße in Relation zu den Proben bei der FRP deutlich schneller ansteigt. Dies ging so weit, dass bei der Annäherung an das Gleichgewicht zwischen den Anteilen der beiden Lösungsmittel im Gemisch, die Poren ohne Mikroskop sichtbar wurden. Schon bei 40 Vol.% n-Decanol waren die Poren in der Mitte der Probe komplett durchgehend und wie eine Kapsel nur vom Polymer umhüllt. Also letztlich nur ein Bruchteil der Proben konnte unter dem Mikroskop vermessen werden.



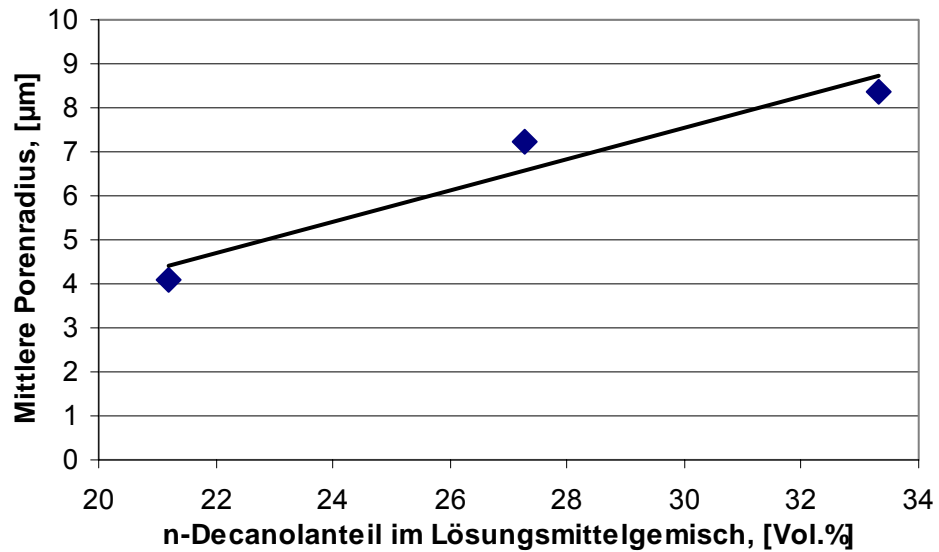


Abb. 46 Poren in den Proben der ATRP bei 2,3 Vol. % Vernetzer und 20 Vol. % Monomer.

Die Porenverteilung (Abb. 47) bestätigte die Tendenz zur Bildung der größeren Poren bei steigendem Anteil des n-Decanols im Lösungsmittelgemisch.

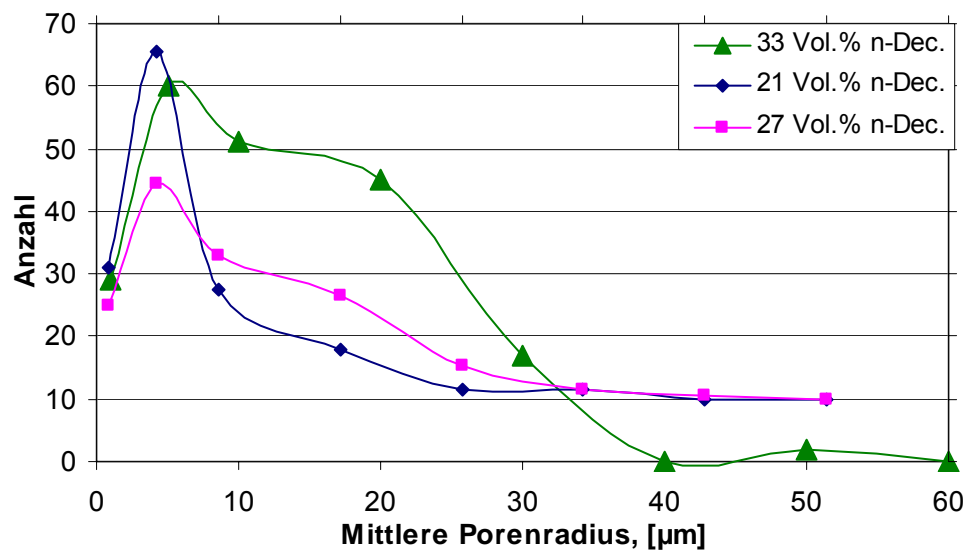


Abb. 47 Porenverteilung für die Proben der ATRP bei 2,3 Vol. % Vernetzer.

Die Größe der Poren ist für die Chromatographie jeglicher Art zu überdimensioniert, könnte aber bei katalytischen Umsetzungen in solchen Polymeren von Vorteil sein, da der Volumendurchsatz solcher „grob“ porösen

Polymere sicherlich größer ist als es in den gleichen Polymeren mit kleineren Poren der Fall wäre.

Die ersten Versuche mit ATRP hatten zwar einige Ergebnisse geliefert, waren dennoch nicht besonders aussagekräftig. Trotz aufwendiger Aufbereitung der Proben wurde noch eine Reihe der Versuche gestartet, um einen größeren Einblick in den Porenbildungsmechanismus bei der ATRP zu erhalten und den Vergleich zur FRP ziehen zu können.

Dafür wurde die Konzentration des Vernetzers bis zur ursprünglichen von *Frechet* und *Svec* <sup>[61]</sup> entwickelten Konzentration angehoben (36,6 Vol%) und die Porenentwicklung in dieser Reihe in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung verfolgt (Abb. 48).

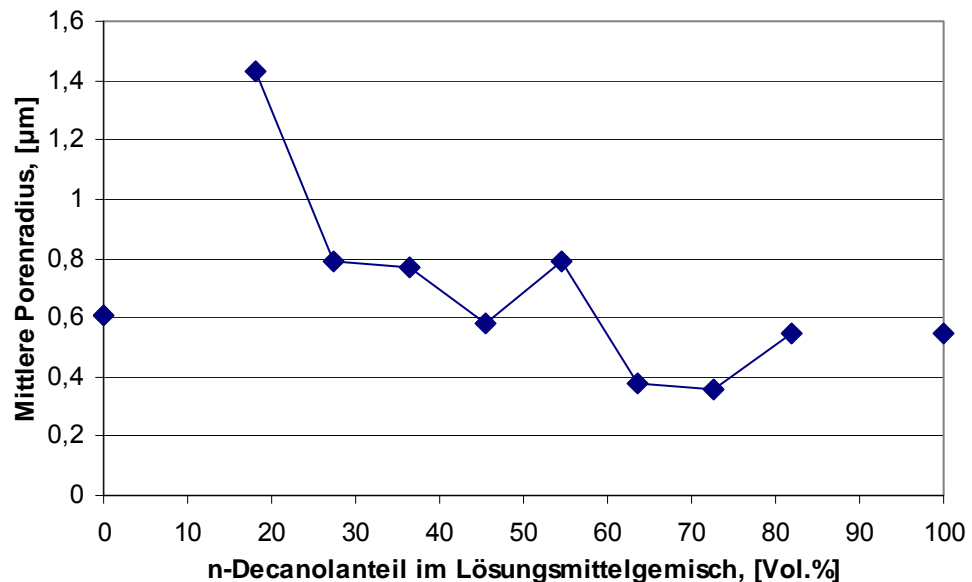


Abb. 48 Proben der ATRP bei 36,6 Vol. % Vernetzer.

Als Referenzen wurden Proben in reinen Lösungsmitteln hergestellt und vermessen. Interessanterweise waren die Poren in beiden Proben fast identisch. Also könnte dieser Wert als Richtwert (etwa 0,6 µm) benutzt werden um den die Porengrößen schwankten, wenn die Zusammensetzung des Lösungsmittels variierte. Bei Dominanz des für das Polymer schwachen Lösungsmittels wurden die Poren deutlich größer als dieser Richtwert. Wenn aber das gute Lösungsmittel für das Polymer überwiegte, wurden die Poren ein wenig kleiner als der Richtwert. Nur der mittlere Bereich hatte keine

eindeutige Anordnung, weil dort die stärksten Schwankungen beobachtet wurden.

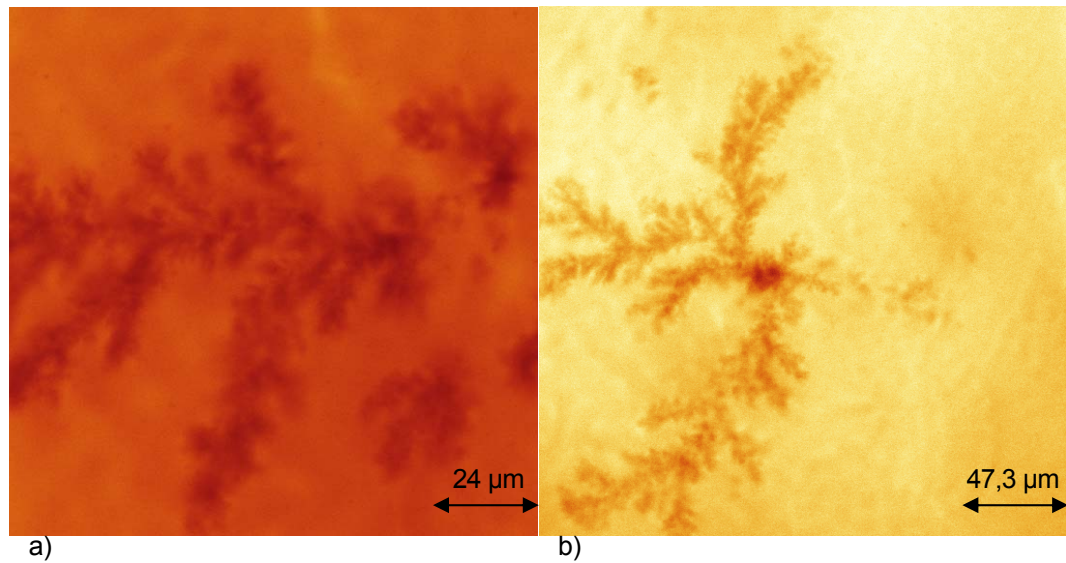


Abb. 49 Sternartige Poren bei der Probe mit 90,1 Vol. % n-Decanol im Lösungsmittelgemisch und 36,6 Vol. % Vernetzer im Monomer.

Auch hier traten bei den Versuchen einige Komplikationen auf. Bei der Probe mit 90,1 Vol.% n-Decanol im Lösungsmittel konnten keine richtigen Poren, sondern abstrakte „Ornamente“ beobachtet werden (Abb.49). Diese hatten im Unterschied zu den Bildern in Abb. 36 eine ganz andere Struktur. Es entstand eine sternförmige Pore (Abb. 49), deren Vermessung sehr komplex wäre. Solche Formen können erst dann entstehen, wenn die Phasenseparation sehr nah an der vollständigen Polymerisation des ganzen Monomers stattfindet. Nur dann werden große Blöcke des Polymers durch eine Vielzahl schmaler Brücken mit einander verbunden. Da die sternartige Pore nicht eindeutig als eine einzige Pore definiert werden konnte, wurde diese Probe nicht weiter ausgewertet.

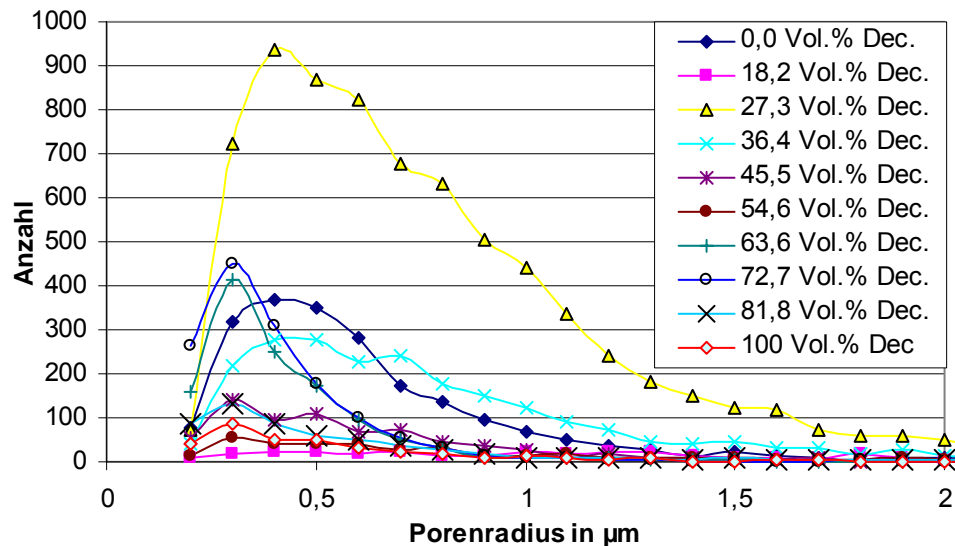


Abb. 50 Porenverteilung für die Proben der ATRP bei 36,6 Vol. % Vernetzer.

Die Betrachtung der Porenverteilung (Abb. 50) in den Proben, die mit ATRP synthetisiert wurden, führte zu unterschiedlichen Schlussfolgerungen:

- Die eindeutigen Peaks wurden nur in der Verteilung bei den Proben mit überwiegenden Anteilen des n-Decanols im Lösungsmittelgemisch festgestellt. Bei den Proben mit geringen Anteilen an n-Decanol waren die Porenverteilungen sehr breit.
- Die Anzahl der Poren wurde beim Erhöhen des Anteils an n-Decanol im Lösungsmittel immer geringer. Das bestätigte das bessere Lösevermögen des n-Decanols für dieses Polymer.

All diese ersten Vorversuche die eine der modernsten Methoden zur Herstellung der Polymere mit bestimmter Molmassenverteilung auf die Herstellung der porösen Polymere zu übertragen haben einige Lücken gezeigt. Diese Lücken sind der Ansporn für weitere Forschung auf diesem Gebiet und können der ATRP dazu verhelfen, eine durchaus nützliche Alternative oder gar Methode zur Herstellung poröser Polymere für ganz bestimmte Zwecke zu werden.

## 5 Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Herstellung der Polymere mit einander verglichen und die Auswirkungen ihrer Unterschiede auf die Eigenschaften der porösen Polymere auf kinetischer Ebene untersucht. Daneben wurde versucht zwei unterschiedliche Methoden zur Analyse der Polymere auf alle Proben der beiden Herstellungsmethoden anzuwenden.

Obwohl das Prinzip der Messung bei der statischen Lichtstreuung (SLS) und der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie (FCLSM) auf den Wechselwirkungen des Lichts mit Materie beruhen, war die Probenvorbereitung für die beiden Methoden sehr unterschiedlich. Für die Lichtstreuung war das Umquellen im Toluol unabdingbar, während dieser Schritt für die konfokale Mikroskopie überflüssig war. Während es von Vorteil war, dass die Probe für die SLS den ganzen Querschnitt der Küvette und ein Drittel ihrer Höhe ausfüllte, war für die FCLSM eine Millimeter dicke Scheibe ausreichend. Dieses Vorgehen war notwendig, weil für jede Analysenmethode einige bestimmte Eigenschaften von den Proben erfüllt sein mussten (Volumen, Durchsichtigkeit, lumenisierende Eigenschaften), um die Messungen optimal zu gestalten oder überhaupt durchführen zu können.

Konfokale Mikroskopie stellt weniger Ansprüche an die Eigenschaften der Polymere als es die statische Lichtstreuung tut. Das hat den Vorteil, dass die Polymere somit in nahezu unveränderter Form direkt nach der Synthese untersucht werden können. Außerdem sind die Vorgänge während der Polymerisation so besser nachvollziehbar, auch wenn die Polymere durch Abkühlen auf die Zimmertemperatur leicht schrumpfen. Auch der hohe Vernetzungsgrad der Polymere beeinträchtigt die Untersuchungsfähigkeit der Methode kaum.

Stark vernetzte Polymere eignen sich gar nicht zur Untersuchung mittels statischer Lichtstreuung, da sich die natürliche Trübung solcher Polymere nicht immer durch Umquellen vermindern lässt. Ungenügend vernetzte Polymere werden bei Verwendung in der Chromatographie dem durch die Pumpe hervorgerufenen Druck nicht standhalten und in manch einer mobilen Phase auch zu stark quellen.

Ebenso wurde festgestellt, dass die beiden Untersuchungsmethoden unterschiedliche Informationen über die Polymere liefern. Die konfokale Mikroskopie ist eine gut geeignete Methode um makroskopische Eigenschaften der Probe zu enthüllen. Poren, Risse, große Defekte in der Matrix sind einige dieser makroskopischen Eigenschaften, die unter einem konfokalen Mikroskop sehr gut sichtbar werden können. Deswegen ist diese Methode eine der Etablierten in der Medizin und Biologie, da es dort eben um die Untersuchung des makromolekularen Gewebes geht. Die sehr gute Anpassungsfähigkeit der Methode vereinfacht die Untersuchung und macht jede beliebige Stelle der Probe zugänglich.

Da bei der Lichtstreuung das zu untersuchende Volumen begrenzt ist, stellt das Volumen den limitierenden Faktor für die Flexibilität dieser Methode dar. Allerdings liefert die Lichtstreuung auch mikroskopische Details über die Probe, die bei der FCLSM nicht eindeutig zu sehen sind. Mikroporen, Mikrorisse, Vernetzungs- und Verhakungspunkte sowie die Änderung in der Homogenität der Probe sind einige Beispiele für Eigenschaften, die durch Lichtstreuung sichtbar werden. Allerdings können grobe Verunreinigung (Staub) und mögliche Interferenzen die Ergebnisse verfälschen.

Aus diesen Feststellungen kann folgendes abgeleitet werden: die tatsächliche Porengröße kann nicht genau bestimmt werden, da sie zwischen den Ergebnissen liegt, die mittels FCLSM und SLS gefunden wurden, da SLS die Lücken der FCLSM schließt. Allerdings wird diese tatsächliche Größe bei den mittels ATRP synthetisierten Polymeren sehr nah an denen liegen, die mit FCLSM ermittelt wurden.

Neben zwei Analysemethoden wurden auch zwei Synthesemethoden untersucht: die freie radikalische Polymerisation (FRP) und die kontrolliert / lebende Polymerisation (ATRP). Der wesentliche Unterschied zwischen den Herstellungsmethoden ist die Geschwindigkeit der Polymerisation.

Bei der FRP ist die Geschwindigkeit sehr hoch und die Polymerisation ist nach wenigen Stunden vollzogen. Allerdings bedeutet dies einen unkontrollierten Ablauf und eine schnelle Formierung der Poren. Aus diesem Grund sind die Poren relativ klein und stark im Polymer verteilt. Des Weiteren ist die Form der

Poren ist sehr unregelmäßig, da die Einstellung des Gleichgewichts bei der Phasenseparation deutlich langsamer abläuft.

Dagegen ist die ATRP eine deutlich langsamere Reaktion, deren Ablauf sich sehr gut steuern lässt, wenn man die Reaktionspartner entsprechend aussucht. Das Übergangsmetall und das Halogen spielen die größte Rolle bei dieser Reaktion, da alle Stufen der Reaktion über diese beiden Komponenten ablaufen. Durch den langsamen Ablauf der Reaktion kann das Gleichgewicht zwischen den Phasen fast im Takt mit der Geschwindigkeit ablaufen. Diese Polymere haben deutlich größere Poren und eine regelmäßige Form zur Folge. Auch die Verteilung der Poren ist sichtbar anders als bei der FRP: die Porengröße in der Probe wird von der Mitte aus nach außen hin stetig kleiner. Diese Tatsache kann durch den Temperaturgradient am Anfang der Reaktion und die ausreichende Zeit zur Diffusion während der gesamten Polymerisation erklärt werden. Daraus folgt, dass die Bildung der Mikroporen relativ gering ist, so dass die tatsächliche mittlere Porengröße sehr nah an der gemessenen Größe liegt.

Eine wichtige Frage bei ATRP ist die Größe der Poren und deren möglicher Einsatzbereich. Für die Chromatographie sind die Dimensionen der Poren sehr groß und deswegen nur bedingt einsetzbar. Allerdings ist für die Katalyse solch eine Dimension der Poren sehr wohl willkommen, da der Durchsatz bei der katalytischen Reaktion ein wichtiges Kriterium ist. Es ist auch mit Sicherheit geklärt, dass die ATRP durchaus eine gute Möglichkeit für die Herstellung poröser Polymere ist. Gerade aufgrund der Porosität lässt sich die Verfärbung durch Metallkomplexe, die bei der Herstellung linearer Polymere eher störend ist, hervorragend mittels Lösungsmittelaustausch aus den Polymeren entfernen ohne dabei auf aufwendige chemische Aufarbeitung zurückgreifen zu müssen.

Da die Forschungen im Bereich der Verwendung der kontrolliert / lebenden Polymerisation zur Herstellung von porösen Polymeren erst zum Ende der Arbeit erfolgten und die Aufbereitung der Proben sehr zeitaufwändig war,, konnten nicht alle Fragen und Interessen abgedeckt werden. Dennoch können die Ergebnisse dieser Arbeit als Anstoß für weitere Forschungen auf diesem Gebiet dienen.

## 6 Referenzen

- [1] [www.plastics.ru](http://www.plastics.ru)
- [2] [www.porex.de](http://www.porex.de)
- [3] C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Frechet, *Chem. Mater.*, **8**, (1996), 744.
- [4] Y. Huo, P. J. Schoenmakers, W. T. Kok, *J. Chromotography*, **11**, **75**, (2007), 81
- [5] P. Debye, A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, **20**, (1949), 518.
- [6] Z. S. Ornstein, F. Zernike, *Proc. Acad. Sci.*, **17**, (1914), 793.  
Z. S. Ornstein, F. Zernike, *Proc. Acad. Sci.*, **19**, (1916), 1312.  
Z. S. Ornstein, F. Zernike, *Phys. Zs.*, **27**, (1926), 761.
- [7] A. Guinier, A. Fournet, „Small Angle Scattering of X-rays“. N.Y.:Wiley, 1955.
- [8] J. Gmehling, A. Brehm, „Grundoperationen“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1996).
- [9] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, „Makromolekulare Chemie“, 3. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel – Boston – Berlin (2003).
- [10] E. C. Peters, F. Svec, J. M. J. Frechet, *Chem. Mater.*, **9**, (1998).
- [11] C. Yu, M. H. Devey, F. Svec, J. M. J. Frechet, *Anal. Chem.*, **73**, (2001), 5088.
- [12] T. Rohr, E. F. Hilder, J. J. Donovan, F. Svec, J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **36**, (2003), 1677.
- [13] M. Szwarc, *Nature*, **178**, (1956), 1168.
- [14] Szwarc M., Levy M., Milkovich R., *Am. Chem. Soc.*, **11**, **78**, (1956), 2656.
- [15] T. Otsu, M. Yoshida, *Macromolecular Chemistry Rapid Communications*, **3**, (1982), 127.
- [16] G. Moad, E. Rizzardo, D.H. Solomon, *Aust. J. Chem.*, **36**, (1983), 1573
- [17] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, (1993), 2987.
- [18] T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, (1997), 2216.



- K. Matyjaszewski, S. C. Scott, G. Gaynor, M. Wie, B. E. Woodworth, *Macromolecules* **30**, (1997), 7348
- Y. Nakagawa, P. J. Miller, K. Matyjaszewski, *Polymer*, **39**, (1998), 5163
- K. Matyjaszewski, M. Wie, J. Xia, S. G. Gaynor, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, (1998), 2289
- K. Matyjaszewski, WO -Patent 96/30421
- K. Matyjaszewski, WO -Patent 97/18247
- K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. J. Paik, S. G. Gaynor, *Macromolecules*, **30**, (1997), 6398
- [19] J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. Le, R. Mayadunne, G. Meijs, C. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules*, **31**, (1998), 5559
- [20] M. Sawamoto, *Macromolecules*, **28**, (1995), 1721  
M. Sawamoto, *Macromolecules*, **29**, (1996), 1070
- [21] V. Percec, H. J. Kim, B. Barboiu, *Macromolecules*, **28**, (1995), 7970
- [22] Fa. Du Pont, WO -Patent 95/25765
- [23] Д.Ф. Гришин “Контролируемый синтез макромолекул“, Нижний Новгород, (2007), 82. (D. F. Grishin « Kontrollierte Synthese der Makromolekullen », Nighnij Nowgorod 2007, 82)
- [24] W. Schmidt, „Optische Spektroskopie“, VCH, Weinheim, (1994)
- [25] E. Hecht, „Optik“, 3. Auflage, Oldenburg Verlag, München – Wien – Oldenburg, (2001).
- [26] B. Chu, „Laser Light Scattering“, Academic Press, New York, (1974).
- [27] A. Einstein, *Ann. Physik*, **4**, **33**, (1910), 1275.
- [28] K. L. Soni, R. S. Stein, *Macromolecules*, **23**, (1990), 5257.
- [29] R. S. Stein, *Polymer Letters*, **7**, (1969), 657.
- [30] F. Horkay, A.-M. Hecht, S. Mallam, E. Geissler, A. R. Rennie, *Macromolecules*, **22**, (1989), 3356.
- [31] S. Mallam, F. Horkay, A.-M. Hecht, E. Geissler, A. R. Rennie, *Macromolecules*, **24**, (1991), 2896.
- [32] F. Horkay, A.-M. Hecht, E. Geissler, *Mackromolecules*, **27**, (1994), 1795.

- [33] E. Geissler, F. Horkay, A.-M. Hecht, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, (1993), 645.
- [34] S. Mallam, F. Horkay, A.-M. Hecht, E. Geissler, A. R. Rennie, *Macromolecules*, **24**, (1991), 543.
- [35] M. Shibayama, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **97**, (1992), 6829.
- [36] M. Shibayama, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, (1998), 1.
- [37] Y. Cohen, O. Ramon, I. J. Kopelman, S. Mizrahi, *J. Polymer Sci. B: Polymer Physics*, **30**, (1992), 1055.
- [38] A.-M. Hecht, E. Geissler, R. Duplessix, *Macromolecules*, **18**, (1985), 2167.
- [39] W. Wu, M. Shibayama, S. Roy, H. Kurokawa, L. D. Coyne, S. Nomura, R. S. Stein, *Macromolecules*, **23**, (1990), 2245.
- [40] J. S. Higgins, H. C. Benoit, "Polymers and Neutron Scattering", Clarendon Press, Oxford, (1994).
- [41] [www.sinnesphysiologie.de](http://www.sinnesphysiologie.de)
- [42] M. Minsky, *Scanning*, **10**, (1988), 128.
- [43] G.J. Brankenhoff, P. Blom, P. Barends, *J. Microscopy*, **117**, (1979), 219.  
D. Shotton, C. J. R. Sheppard, "Confocal laser scanning microscopy", New York, (1997), 106.
- [44] G. Goebel, *Elektornische Zeitschrift*, **12**, (1960), 490.  
M. Petran, M. Hadravsky, *J. Opt. Soc. Am.*, **58**, (1968), 661.
- [45] D.K. Hamilton, T. Wilson, *J. of Physics, E: Scientific Instruments*, **19**, (1986), 52.  
J.R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York, (1999).
- [46] E. Hagenbach, *Annalen der Physik und Chemie*, **244**, (1879), 369.  
S. Lamansky, *Annalen der Physik*, **244**, (1879), 624.
- [47] [www.chemie.uni-duesseldorf.de](http://www.chemie.uni-duesseldorf.de)
- [48] H. Weber, G. Herziger, "Laser – Grundlagen und Anwendung", Bern, (1972), 114.
- [49] D. Harvey, „*Modern Analytical Chemistry*“, Boston, (2000), 423.
- [50] R.S. Pollenz, C.A. Sattler, A. Poland, *Mol. Pharm.*, **45**, 3, (1994), 428.

- [51] G. Wedler, „*Lehrbuch der Physikalischen Chemie*“, Weinheim, (1982), 560.
- [52] D. Freude, „*Spektroskopie*“, Darmstadt, (2006), 211.  
Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская, «*Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*», Москва, (1971), 9. (L.A. Kazicyna, N.B. Kupletskaja, “Anwendung der UV-, IR- und NMR-Spektroskopie in der organischen Chemie”, Moskau 1971, 9)
- [53] M. Rajadhyaksha, M. Grossman, D. Esterowitz, *J. Invest. Dermatol.*, **104**, (1995), 946.
- [54] Z. Bu, P. S. Russo, *Macromolecules*, **27**, (1994), 1187.  
P. S. Russo, K. Yu, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **34**, (1996), 1467.  
Y. Cheng, R. K. Prud'home, J. L. Thomas, *Macromolecules*, **35**, (2002), 8111.
- [55] G. W. Gordon, G. B. X. H. Liang, B. Levine, B. Herman, *Biophys. J.*, **74**, (1998), 2702.  
J. Szöllösi, S. Damjanovich, L. Mátyus, *Cytometry (Comm. Clin. Cytometry)*, **34**, (1998), 159
- [56] <http://mekentosj.com/science/fret/images/fret.jpg>
- [57] <http://keck.bioimaging.wisc.edu/newsletter-summer-2005.pdf>
- [58] Lakowicz J.R., “Principles of Fluorescence Spectroscopy”, *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York, (1999).  
W. Becker, A. Bergman, *BIOS, Proceeding of SPIE*, **4963**, (2003).
- [59] H. Morawetz, *Macromolecules in solution*, New York, (1975).
- [60] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, (1941), 660.  
P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, (1942), 51.  
M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, (1941), 440.  
M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **46**, (1942), I.  
А.М. Шур, «Высокомолекулярные соединения», Москва, (1981), 478 (A.M. Shur, „Makromolekulare Verbindungen“, Moskau, (1981), 478)  
А.А. Татер, «Физико-химия полимеров», Москва, (1968), 379 (A.A. Tager, „Physikalische Chemie der Polymere“, Moskau, (1968), 379)

- [61] T. Rohr, E. F. Hilder, J. J. Donovan, F. Svec, J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **36**, (2003), 1677.
- [62] A. R. Wang, S. Zhu, *Polym. Eng. Scie.*, **45**, (2005), 720.
- [63] K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.*, **174**, (2001), 51.
- [64] A. Springer, Diplomarbeit, (2005).
- [65] [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)
- [66] B. Vögerl, Dissertation, (2002).
- [67] [www.leica-microsystems.com](http://www.leica-microsystems.com)
- [68] Ю. Игнатов, «Лазерный сканирующий конфокальный микроскоп: устройство и методы измерений», Москва, (2008).  
(J. Ignatow, „Laser scanning confocal microscope: principles and methods”, Moscow 2008)
- [69] [www.univie.ac.at/mikroskopie](http://www.univie.ac.at/mikroskopie)
- [70] I. A. Katime, J. R. Quintana in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1 *Polymer Characterization*, Pergamon Press, Oxford, (1989), 103.
- [71] S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti, *Adv. Polym. Sci.*, **44**, (1982), 27.
- [72] A. Baumgärtner, C. E. Picot, „Molecular Basis of Polymer Networks“, Springer-Verlag, Berlin (1989).

## 7

## Anhang

Überblick über die synthetisierten Proben:

Probe	AIBN, mg	BD, ml	Dec., ml	Standard	Merckmahl	70°C	25°C	Farbe Toluol + THF	Farbe gequollen	M(Polymergel), g	m(Polymer), g	Quellungsgrad	Decanolan- teil in vol. %
1	12	8.8	0	2.2	Rieße, Blasen	weiß	weiß	trüb	blau, trüb	1.9252	0.1774	10.85	<b>0.00</b>
2	12	8.6	0.2	2.2	weiße trockene Punkte					1.9224	0.1676	11.47	<b>2.27</b>
3	12	8.4	0.4	2.2	mit Rissen					2.1075	0.1979	10.65	<b>4.55</b>
4	12	8.2	0.6	2.2	ein weißer Punkt					1.8372	0.145	12.67	<b>6.82</b>
5	12	8.0	0.8	2.2	viele weiße Punkte (trocken?)					2.5235	0.2079	12.14	<b>9.09</b>
6	12	7.8	1	2.2	mit Rießen					1.9802	0.1664	11.90	<b>11.36</b>
7	12	7.6	1.4	2.2	mit Rieße					2.4229	0.1649	14.69	<b>15.56</b>
8	12	7.4	1.4	2.2	mit Rießen					2.2836	0.1932	11.82	<b>15.91</b>
9	12	7.2	1.6	2.2	gepunktet					2.6523	0.2178	12.18	<b>18.18</b>
10	12	7.0	1.8	2.2	gepunktet					2.9012	0.2299	12.62	<b>20.45</b>
11	12	6.8	2	2.2	mit Rissen und Blasen					2.12	0.1723	12.30	<b>22.73</b>
12	12	6.6	2.2	2.2	nichts					2.7723	0.2044	13.56	<b>25.00</b>
13	12	6.4	2.4	2.2	nichts					3.1318	0.2329	13.45	<b>27.27</b>
14	12	6.2	2.6	2.2	nichts					2.2252	0.1543	14.42	<b>29.55</b>
15	12	6.0	2.8	2.2	nichts					3.1534	0.2275	13.86	<b>31.82</b>
16	12	5.8	3	2.2	nichts					2.6356	0.1791	14.72	<b>34.09</b>
17	12	5.6	3.2	2.2	nichts					2.8754	0.2019	14.24	<b>36.36</b>
18	12	5.4	3.4	2.2	nichts					2.8984	0.1887	15.36	<b>38.64</b>
19	12	5.2	3.6	2.2	nichts					3.4468	0.201	17.15	<b>40.91</b>
20	12	5.0	3.8	2.2	nichts					4.0425	0.2726	14.83	<b>43.18</b>
21	12	4.8	4	2.2	nichts					5.2209	0.2977	17.54	<b>45.45</b>
22	12	4.6	4.2	2.2	nichts					6.1196	0.3088	19.82	<b>47.73</b>
23	12	4.4	4.4	2.2	mit Rießen und Blasen	weißlich	weißlich	trüb	blau, durchsichtig	6.1185	0.3605	16.97	<b>50.00</b>
24	12	4.2	4.6	2.2	nichts					4.5974	0.288	15.96	<b>52.27</b>
25	12	4.0	4.8	2.2	nichts					4.5352	0.3126	14.51	<b>54.55</b>
26	12	3.8	5	2.2	nichts					5.0311	0.3533	14.24	<b>56.82</b>
27	12	3.6	5.2	2.2	nichts					10.006	0.7138	14.02	<b>59.09</b>
28	12	3.4	5.4	2.2	mit einem Riss					8.968	0.7111	12.61	<b>61.36</b>
29	12	3.2	5.6	2.2	nichts					10.457	0.8352	12.52	<b>63.64</b>
30	12	3.0	5.8	2.2	nichts					10.097	0.7776	12.98	<b>65.91</b>
31	12	2.8	6	2.2	nichts					10.094	0.8105	12.45	<b>68.18</b>
32	12	2.6	6.2	2.2	nichts					8.8952	0.7005	12.70	<b>70.45</b>
33	12	2.4	6.4	2.2	nichts					8.7558	0.6956	12.59	<b>72.73</b>
34	12	2.2	6.6	2.2	mit einem Riss					9.1574	0.744	12.31	<b>75.00</b>
35	12	2.0	6.8	2.2	nichts					9.4737	0.7796	12.15	<b>77.27</b>
36	12	1.8	7	2.2	nichts					10.297	0.8389	12.27	<b>79.55</b>
37	12	1.6	7.2	2.2	nichts					10.584	0.8809	12.02	<b>81.82</b>
38	12	1.4	7.4	2.2	nichts					11.15	0.9108	12.24	<b>84.09</b>
39	12	1.2	7.6	2.2	mit einem Riss					8.7891	0.724	12.14	<b>86.36</b>
40	12	1.0	7.8	2.2	nichts	durchsichtig	bläulich	durchsichtig	durchsichtig	7.159	0.5912	12.11	<b>88.64</b>
41	12	0.8	8	2.2	nichts					9.168	0.7615	12.04	<b>90.91</b>
42	12	0.6	8.2	2.2	nichts					9.7278	0.7934	12.26	<b>93.18</b>
43	12	0.4	8.4	2.2	nichts					10.059	0.8404	11.97	<b>95.45</b>
44	12	0.2	8.6	2.2	nichts					9.9987	0.81	12.34	<b>97.73</b>
45	12	0.0	8.8	2.2	nichts					10.645	0.5428	19.61	<b>100.00</b>

Tab. 5 Die große Reihe.

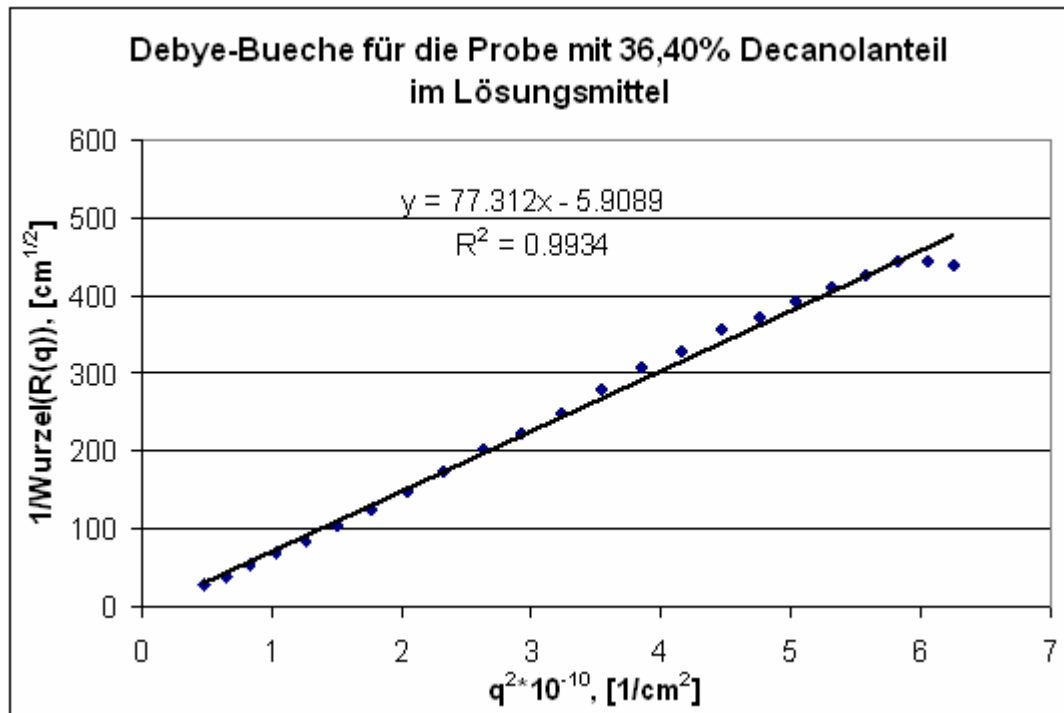


Abb. 51 *Debye-Bueche* Plot für eine blaue Probe.

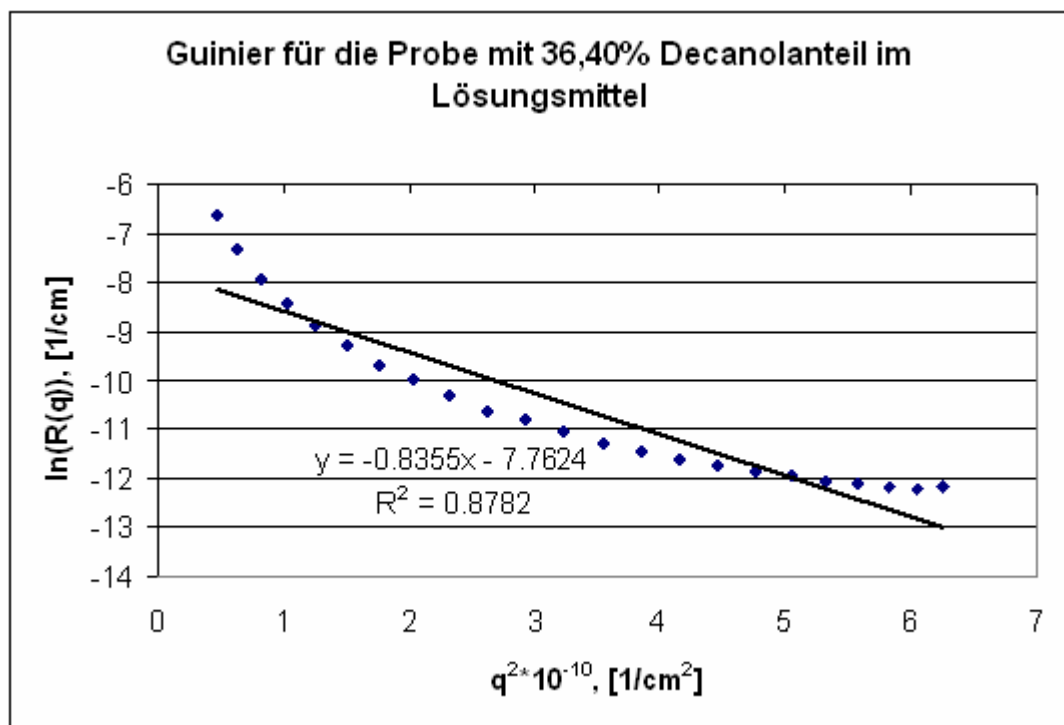


Abb. 52 *Guinier* Plot für dieselbe blaue Probe.

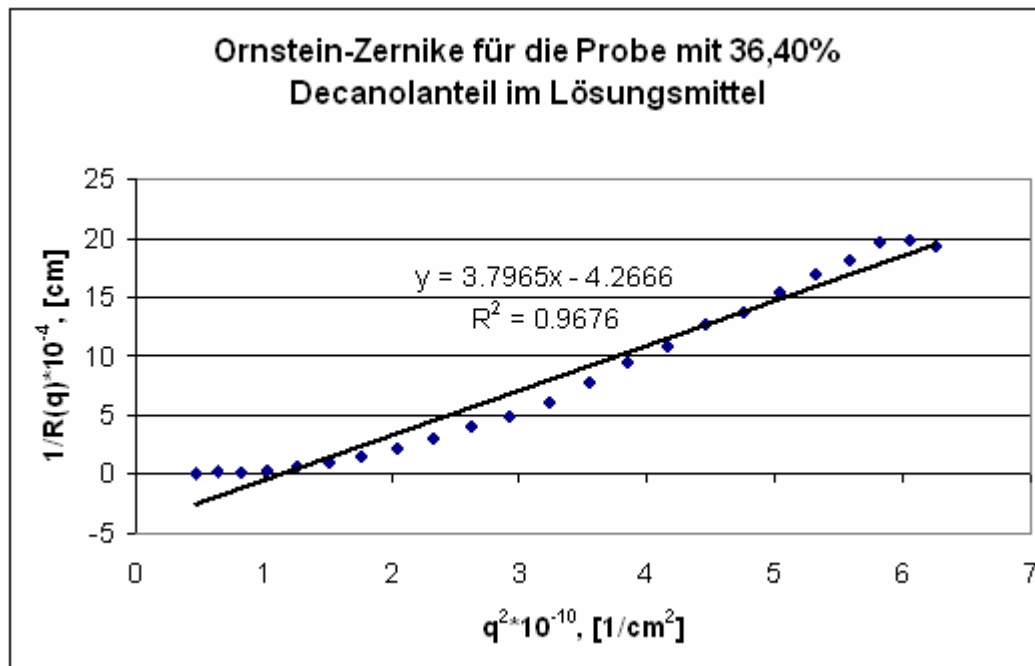


Abb. 53 Ornstein-Zernike Plot für dieselbe blaue Probe.

Der *Ornstein-Zernike*-Plot ergibt keinen linearen Verlauf, sondern die Lichtstreudaten beschreiben eher eine S-Kurve. Wenn man trotzdem eine Gerade anpasst, lässt der negative Achsenabschnitt die Auswertung nicht zu. Also passt auch diese Methode gar nicht für die Auswertung der Lichtstreudaten der porösen Polymere.

Vergleicht man die Streudaten der durchsichtigen Proben, bleibt die grobe Tendenz gleich. Die beste Linearität hat wie zuvor der *Debye-Bueche*-Plot (Abb. 51) gezeigt, wobei auch beim *Ornstein-Zernike* Plot (Abb. 53) auch eine bessere Linearität zu beobachten ist.

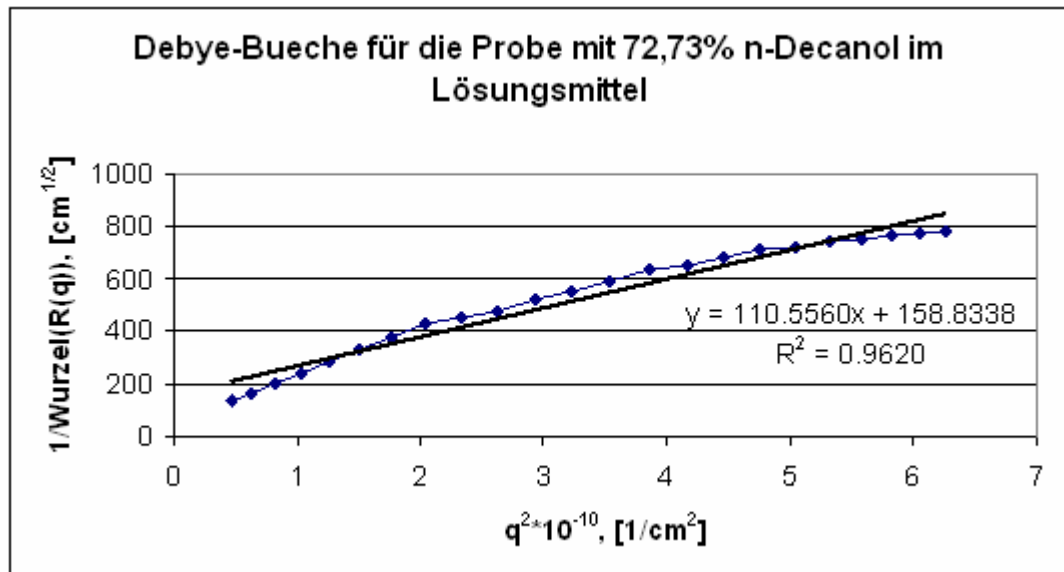


Abb. 54 *Debye-Bueche* Plot für eine durchsichtige Probe.

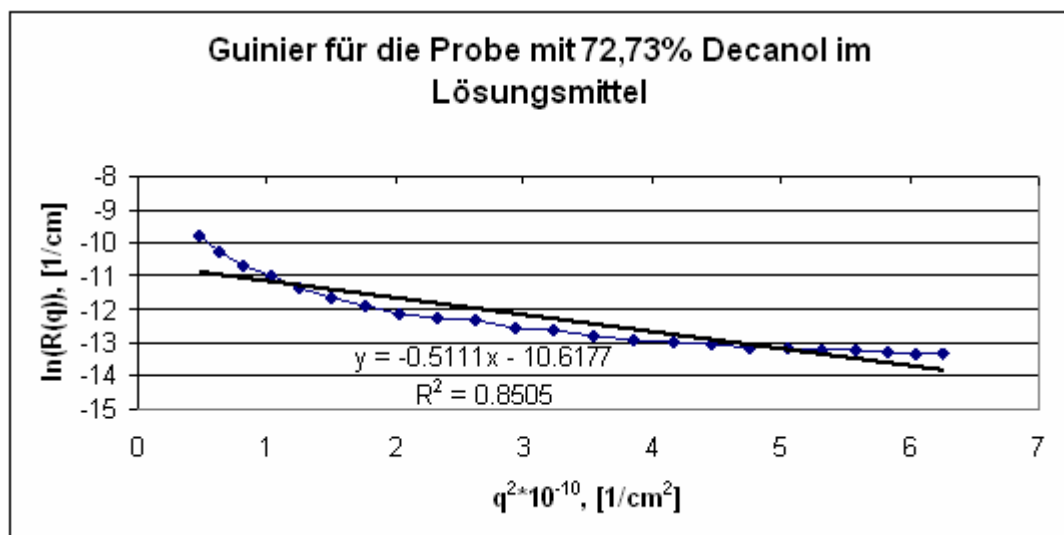


Abb. 55 *Guinier* Plot für die durchsichtige Probe.



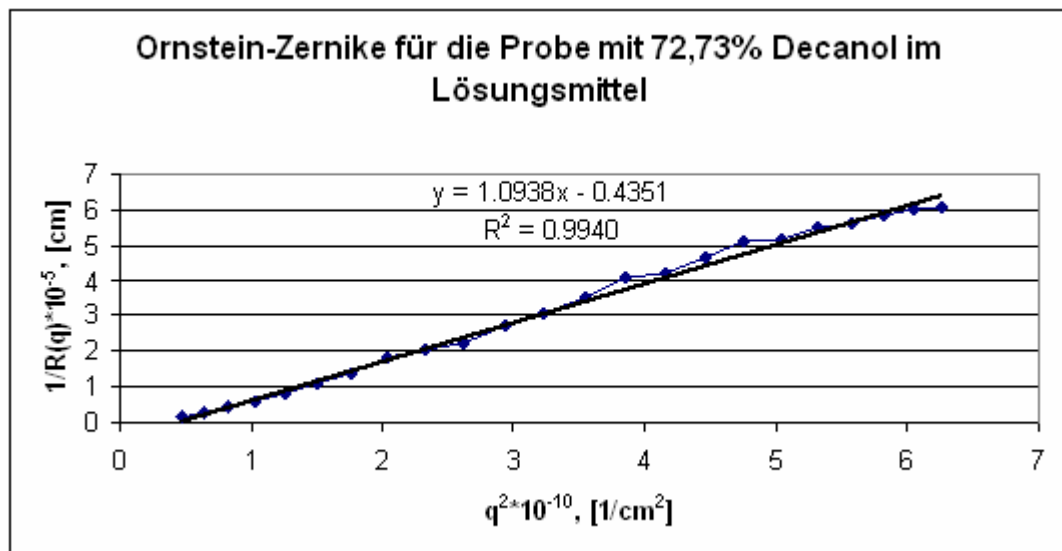


Abb. 56 Ornstein-Zernike Plot für die durchsichtige Probe.

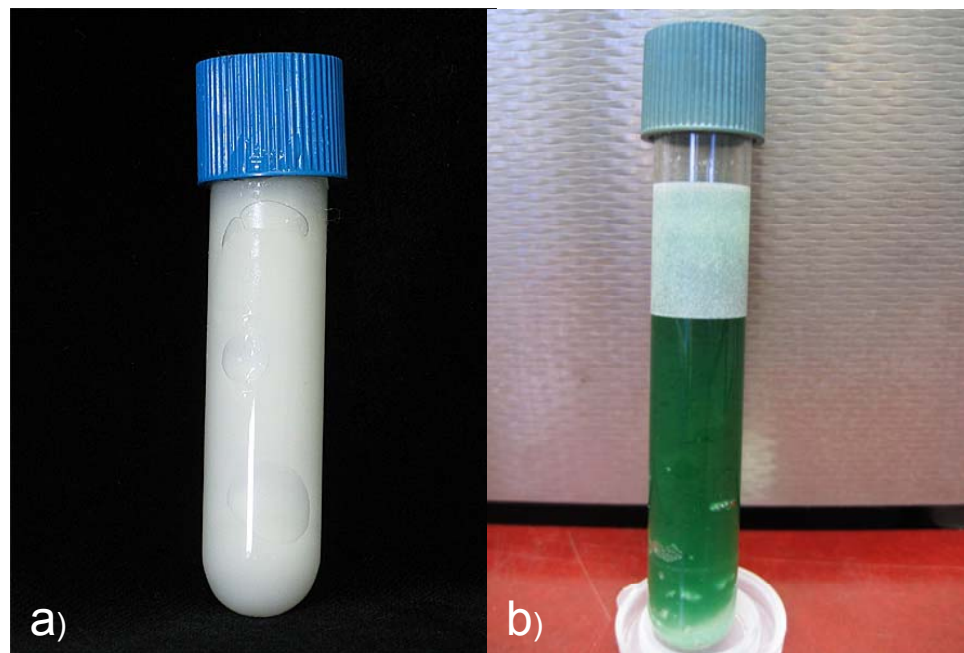


Abb. 57 Aussehen der synthetisierten Polymere nach der Synthese: a) FRP-Exemplar links; b) ATRP-Exemplar rechts



Abb. 58 Unterschiede im Aussehen der Polymere bei der FRP in der Abhängigkeit von der n-Decanolkonzentration im Lösungsmittelgemisch.

Hier sind die Beispiele der unterschiedlichen Farbtönungen der Polymere (FRP-Exemplare) nach der Abkühlung bei verschiedenen Anteilen an n-Decanol im Lösungsmittel: a) - 25%, b) - 68% und c) - 91%.

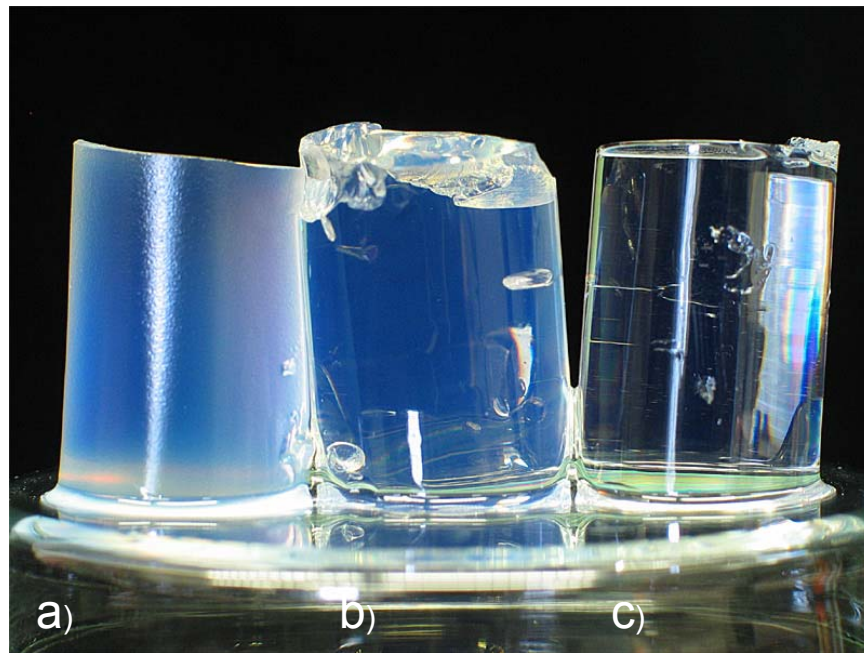


Abb. 59 Änderung der Farbtönung beim Umquellen im Toluol - FRP

Hier sind die Beispiele für die Änderung der Farbe für die Proben aus der Abb. 58 : a) - 25 Vol.%, b) - 54 Vol.% und c) - 68 Vol.% n-Decanol im Lösungsmittelgemisch bei der Polymerisation.

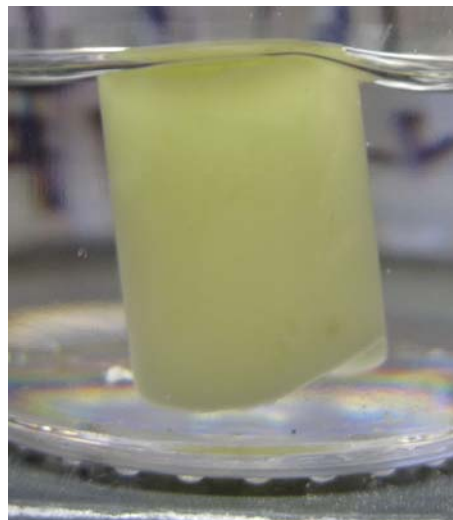


Abb. 60 Änderung der Farbtönung beim Umquellen im Toluol - ATRP

Anders sieht es bei den Exemplaren, die mit ATRP synthetisiert sind. Selbst nach mehreren Monaten verschwindet bei manchen Exemplaren nur ein Teil der grünen Farbe und so wird die Anwendung der Lichtstreuung unmöglich.